

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年2月26日 (26.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/016693 A1(51) 国際特許分類⁷: C08L 77/00, C08K 9/04

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009306

(22) 国際出願日: 2003年7月23日 (23.07.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願2002-214446 2002年7月23日 (23.07.2002) JP

特願2002-301567 2002年10月16日 (16.10.2002) JP

特願2002-303843 2002年10月18日 (18.10.2002) JP

特願2003-47358 2003年2月25日 (25.02.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒530-8288 大阪府 大阪市 北区中之島3丁目2番4号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鈴木 紀之 (SUZUKI, Noriyuki) [JP/JP]; 〒666-0115 兵庫県 川西市 向陽台1丁目2-54 Hyogo (JP). 原 和宏 (HARA, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒665-0812 兵庫県 宝塚市 口谷東1丁目5-1-103 Hyogo (JP). 大野 良貴 (ONO, Yoshitaka) [JP/JP]; 〒566-0072 大阪府 摂津市 鳥飼西5丁目5-35-509 Osaka (JP). 宮

野 淳司 (MIYANO, Atsushi) [JP/JP]; 〒569-0846 大阪府 高槻市 柱本新町30-9 Osaka (JP). 目加田 哲雄 (MEKATA, Tetsuo) [JP/JP]; 〒669-1547 兵庫県 三田市 富士が丘6丁目14-8 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 安富 康男, 外 (YASUTOMI, Yasuo et al.); 〒532-0011 大阪府 大阪市 淀川区西中島5丁目4番20号 中央ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NL, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYAMIDE RESIN COMPOSITION AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: ポリアミド樹脂組成物及びその製造方法

(57) Abstract: A polyamide resin composition which is inhibited from warping after molding, gives a molded article having a satisfactory surface appearance, high mechanical properties, and high heat resistance, and has an excellent balance among material properties; and a process for producing the polyamide resin composition. The polyamide resin composition comprises a polyamide resin and a swellable mica treated with a polyether compound having a bisphenol structure. The process for producing a polyamide resin composition is characterized by melt-kneading a polyamide resin together with a polyether compound.

(57) 要約: 本発明は、成形後の反りが抑制され、成形品の表面外観が良好でかつ機械的特性や耐熱性が高く、各種物性のバランスに優れるポリアミド樹脂組成物及びその製造方法を提供することを目的とする。本発明は、ポリアミド樹脂及びビスフェノール構造を有するポリエーテル化合物で処理された膨潤性雲母を含有するポリアミド樹脂組成物、及びポリアミド樹脂とポリエーテル化合物を熔融混練する事の特徴とするポリアミド樹脂組成物の製造方法である。

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/016693 A1

明細書

ポリアミド樹脂組成物及びその製造方法

技術分野

- 5 本発明は、ポリアミド樹脂、及び特定のポリエーテル化合物で処理された膨潤性雲母を含有するポリアミド樹脂組成物に関する。

背景技術

- 10 ポリアミド樹脂は、耐熱性、耐薬品性、耐候性、機械的特性、電気的特性等に優れる為、射出成形材料、繊維、フィルムとして多くの工業的用途に使用されている。

- しかしながら、結晶性が高いために、肉厚が薄い成形体や肉厚が不均一で形状が複雑な成形体等を射出成形すると、反りが生じて成形体が変形する等の問題があった。その様な問題に対しては、一般的に様々な無機粒子の配合による改良が
15 試みられてきたが、それによって製品の表面外観が損なわれたり、あるいは繊維状無機物が配向することによって異方性が生じ、やはり成形体の変形の問題があった。

- こうした無機粒子の欠点は、一般に無機粒子の分散不良や分散粒子サイズが大きすぎることに起因するものと考えられており、無機粒子を微分散化する技術が
20 望まれていた。

- 無機粒子として、膨潤性粘土化合物をポリアミド樹脂に微分散させたポリアミド樹脂組成物が開示されている（特開昭62-74957号公報、特開平2-69562号公報、特開平6-80873号公報、特開平6-228435号公報、特開平11-349811号公報、特開平6-248176号公報、特開平8-
25 283567号公報、特開平9-241505号公報、特開2001-2913号公報）。これらの技術は、ポリアミド樹脂の重合時にモンモリロナイト等の膨潤性粘土化合物を添加して得られるものである。しかしながら、粘土化合物によって重合物の熔融粘度が高まり、重合の攪拌不良が起こる。従って、重合法では数%程度の少量しか粘土化合物を用いることができないために、製品設計が制限

されていた。また、難燃剤や安定剤等の副原料をコンパウンディングするには、工程を余分に設ける必要があったり、工程が煩雑になること等、改善が望まれていた。

上記技術の別の問題としては、膨潤性粘土化合物の均一微分散化のために用いられる表面処理剤として、有機アンモニウム塩が採用されている点である。有機アンモニウム塩は、ポリアミド樹脂の加工温度で長時間滞留すると劣化を起し、機械物性や靱性等の品質低下の原因となっていた。この点でも改善が望まれていた。

一方、押出によってポリアミド樹脂に膨潤性粘土化合物を微分散させたポリアミド樹脂組成物の開示もある（特開平8-319417号公報、特開2000-212432号公報、特開2000-290500号公報、特開2001-302845号公報、国際公開97-11998号公報等）。しかしながら、上記の発明では分散が不十分であるので、物性への改善効果が不十分であった。また、粘土化合物の表面処理剤として有機アンモニウム塩が採用されている為、加工中に劣化を起す可能性があり、機械物性や靱性等の品質低下の原因となっていた。さらに、上記発明の中で特開2000-212432号公報では末端が封止されたナイロンが必須であること、国際公開97-11998号公報ではビシクロ環を有する有機アンモニウム塩が必須であることから、工業的に不適であった。

上記の方法とは別に、膨潤性粘土化合物の層を劈開し易くして微分散化し易くする技術として、ポリビニルピロリドン等の高分子化合物（インターカラントポリマー）を層状ケイ酸塩の層間にインターカレートして層間化合物とする技術（特開平9-118518号公報）が開示されている。しかしながら、この発明では、層間化合物は開示されているものの、該層間化合物を劈開してポリアミド樹脂へ微分散化する技術は開示されておらず、ポリアミド樹脂中に膨潤性粘土化合物を微分散させる事は困難であった。

一方、熱可塑性樹脂中で膨潤性粘土化合物の層を劈開して微分散化するためには、膨潤性粘土化合物を水溶性化合物で処理して粘土層間化合物にする事が特に有効であるという技術がある（特開平10-259016号公報、特開平10-310420号公報）。該技術によって、表面外観の低下を生じることなく、弾

性率や耐熱性を高めることができたが、各種物性をさらに高めることに加え、射出成形時の反りを改善することへの強い要求があった。

以上のように、熔融混練等の簡便な方法によって、ポリアミド樹脂中に膨潤性粘土化合物を均一微分散させること、それによって優れた特性を有するポリアミ

5 ド樹脂組成物を得る技術は未だ見出されていないのが現状である。

また、上記のポリアミド樹脂の結晶性が高いために生じる、肉厚が薄い成形体や肉厚が不均一で形状が複雑な成形体等を射出成形すると反りが生じて成形体に変形する等の問題に対して、無機粒子の配合による改良以外に、ポリカーボネート系樹脂やスチレン系樹脂、ポリフェニレン系樹脂等の非晶性樹脂とのアロイ化
10 が試みられてきた。しかしながら、それによって製品の表面性外観や耐熱性が損なわれたり、あるいは繊維状無機物が配向することによって異方性が生じ、やはり成形体に変形する問題があった。

なお、ポリアミド樹脂とスチレン系樹脂とをアロイ化する方法として、ABS樹脂とのブレンド、即ち、ポリアミド/ABSアロイ（特公昭38-23476
15 号公報）が、また、ABS樹脂との相溶性を改良する方法として、不飽和カルボン酸をスチレン、アクリロニトリルと共に共重合してなる変性共重合体を配合する方法（特開昭63-179957号公報、特開昭64-158号公報）等が開示されている。さらに、無機充填剤及び特定スチレン系樹脂によるアロイ化による方法（特開平4-120167号公報、特開平4-332758号公報、特開
20 平8-143768号公報、特開平9-217006号公報）、層状ケイ酸塩の共存下で重合したポリアミドとABSの組み合わせによる方法（特開平8-3439号公報）、微細分散した層状ケイ酸塩含有ポリアミドと特定なスチレン系化合物、タルクとの組み合わせによる方法（特開2000-212431号公報）、膨潤性フッ素雲母系鉱物を含有するポリアミドとスチレン系硬質ポリマー及び熱
25 可塑性エラストマーとの組み合わせによる方法（特開平9-12873号公報）が開示されている。

しかしながら、いずれも表面外観（表面性、低ヒケ性）が得られなかったり、吸水により機械的特性や熱特性に悪影響を及ぼしたり、優れた耐熱性が得られない等、これら技術では優れた成形体の外観、変形、耐熱性、機械的特性を兼備す

ることができなかった。

上述のように種々の分野で利用されているポリアミド樹脂であるが、吸水性が高いが故に吸水後に物性が低下し易くなる傾向がある。吸水を抑制するために、ポリオレフィン樹脂等、吸水し難い樹脂をポリマーブレンドする方法が一般に知られている（特開平05-043794号公報；特開平06-136259号公報；井出文雄、釜田和正、長谷川章、「高分子化学」、高分子学会、1968年2月25日、第25巻、第274号、p. 107-115）。しかしながら、ポリマーブレンドによって耐熱性や剛性が損なわれる場合があった。剛性を保持するために、繊維状強化材や無機充填材を加える方法が一般に知られている（特開平06-200087号公報、特開平06-234896号公報、特開平07-108619号公報）。しかしながら、繊維状強化材を加えると異方性のために成形品が反り若しくは変形したり、無機充填材のために表面性が損なわれる問題がある。表面性を損なわない技術としては、アンモニウム塩で処理した膨潤性ケイ酸塩を加える方法が開示されている（特開平10-279752号公報、特開平11-181277号公報）。しかしながら、アンモニウム塩は耐熱性が高くないので、ポリアミド樹脂の加工温度で長い時間熱履歴を受けると熱劣化を起こし、着色等の不具合の原因になり得る問題があった。

以上のように、ポリアミド樹脂の熔融加工時に着色等の熱劣化を起こさずに、表面性、低反り、剛性に優れ、吸水が抑制されたポリアミド樹脂系材料を得る技術は未だ見出されていないのが現状である。

ところで、最近の電子技術の発展に伴い、静電記録シート、電子機器ハウジング、静電コンテナ、静電フィルム、クリーンルームの床材や壁材や間仕切り材、電子機器のカバー材、IC等のマガジンの需要が増加している。それらの材料には、寸法精度や低反り性、表面性、剛性、耐熱性が要求されている。一方、ポリアミド樹脂は耐熱性、機械的特性等に優れる為、射出成形材料、シート、フィルムとして多くの工業的用途に利用されているが、通常静電気を帯び易く、そのためフィルム、シート又は板でできた容器等は静電気の蓄積を嫌う用途にはそのままでは使用できない。そのため、合成樹脂に導電性を付与する技術が広く利用されており、一般に炭素繊維（特開平7-205310号公報、特開平10-23

7316号公報)やカーボンブラック(特開平11-310701号公報、特開平7-331029号公報)等が利用されている。

しかしながら、導電性を付与するために炭素繊維を用いた材料では、炭素繊維が成形品表面に浮き易いが、それがコンテナや搬送用トレイ等に用いられると、
5 表面に浮いた炭素繊維がICやその他の電子部品を傷つける問題がある。また、その他の問題としては成形時に炭素繊維が流動方向に配向して異方性が生じるが、そのために成形品が反ってしまう別の問題もある。また、カーボンブラックを使う場合は剛性や耐熱性を付与するために無機充填材を用いるが、無機充填材が表面性を損なったり、反りを生じさせたりする問題があった。

- 10 以上のように、耐熱性や剛性、表面性に優れ反りが少ない導電性ポリアミド樹脂組成物を得る技術は未だ見出されていないのが現状である。

発明の要約

- 本発明の目的は、このような従来の問題を改善し、寸法安定性に優れ、機械的
15 物性や耐熱性を高めたポリアミド樹脂組成物を提供することにある。

また、本発明の目的は、上記目的に加えて、さらに表面外観(表面性、低ヒケ性)に優れた熱可塑性樹脂組成物;さらに吸水が抑制された熱可塑性樹脂組成物;又は、さらに帯電防止性を有する熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

- 本発明者らは、上記目的を達成する為に鋭意検討した結果、特定のポリエー
20 ル化合物で処理した膨潤性雲母が、押出によってポリアミド樹脂中に均一微分散し、優れた特性を有するポリアミド樹脂組成物を完成させるに至った。

また、本発明者らは、特定のポリエーテル化合物で処理した膨潤性雲母が、押出によってポリアミド樹脂とスチレン系樹脂とからなる樹脂組成物中に均一微分散し、優れた特性を有する熱可塑性樹脂組成物を完成させるに至った。

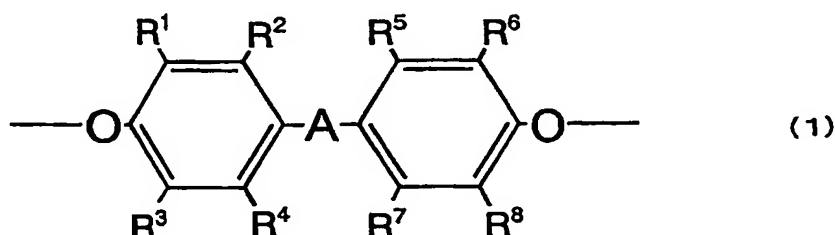
- 25 さらに、本発明者らは、無水物含有オレフィン系共重合体を含有し、かつ特定のポリエーテル化合物で処理された膨潤性雲母を含有するポリアミド樹脂組成物が、優れた特性を有することを見出し、本発明を完成させるに至った。

また、本発明者らは、炭素化合物を含有し、かつ特定のポリエーテル化合物で処理した膨潤性雲母を押出によってポリアミド樹脂中に均一微分散することによ

って、優れた特性を有するポリアミド樹脂組成物を完成させるに至った。

即ち、本発明は、ポリアミド樹脂、及び、ポリエーテル化合物で処理された膨潤性雲母を含有し、かつ、前記ポリエーテル化合物が、下記一般式（１）：

5



(1)

- 10 （式中、－A－は、－O－、－S－、－SO－、－SO₂－、－CO－、炭素数 1～20 のアルキレン基又は炭素数 6～20 のアルキリデン基を示し、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、及びR⁸は、それぞれ同一であっても異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数 1～5 の 1 価の炭化水素基を示す。）
で表される構造を有することを特徴とする、ポリアミド樹脂組成物に関する。

- 15 また、本発明は、さらに、スチレン系樹脂、無水物含有オレフィン系共重合体、及び、炭素化合物から選ばれる少なくとも一種を含有することを特徴とする、上記ポリアミド樹脂組成物に関する。

また、本発明は、さらにスチレン系樹脂を含有することを特徴とする、上記ポリアミド樹脂組成物に関する。

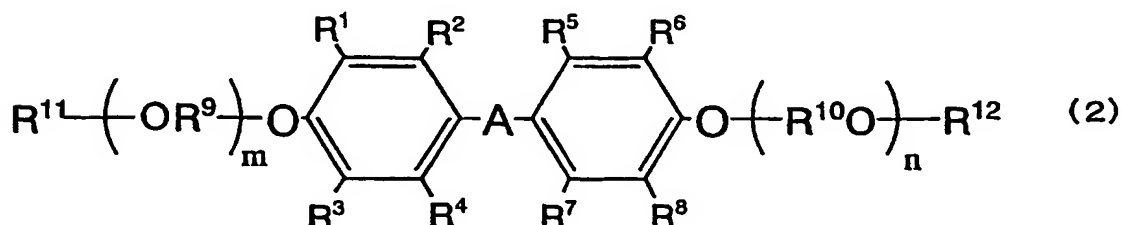
- 20 また、本発明は、さらに無水物含有オレフィン系共重合体を含有することを特徴とする、上記ポリアミド樹脂組成物；無水物含有オレフィン系共重合体が、オレフィン又はオレフィン系共重合体に、シス型 2 重結合を環内に有する脂環式ジカルボン酸無水物又は α，β－不飽和ジカルボン酸無水物を、共重合又はグラフト付加して得られるものであることを特徴とする、上記ポリアミド樹脂組成物；
25 ポリアミド樹脂組成物中の無水物含有オレフィン系共重合体の重量比が、1 重量 % 以上、30 重量 % 以下であることを特徴とする、上記ポリアミド樹脂組成物に関する。

また、本発明は、さらに炭素化合物を含有することを特徴とする、上記ポリアミド樹脂組成物；前記炭素化合物が粒状であることを特徴とする、上記ポリアミド樹脂組成物。

ド樹脂組成物；前記炭素化合物がフィブリル状であることを特徴とする、上記ポリアミド樹脂組成物に関する。

好ましい実施態様としては、前記ポリエーテル化合物が下記一般式（２）：

5



- 10 （式中、A、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、及び R^8 は、前記と同じであり、 R^9 、 R^{10} は、それぞれ同一であっても異なっても良く、炭素数１～５の２価の炭化水素基を示し、 R^{11} 、 R^{12} は、それぞれ同一であっても異なっても良く、水素原子、炭素数１～２０の１価の炭化水素基を示し、 m 及び n はオキシアルキレン単位の繰り返し単位数を示し、 $2 \leq m+n \leq 50$ である。）

- 15 で表される構造を有することを特徴とする、上記ポリアミド樹脂組成物に関する。

より好ましい実施態様としては、ポリアミド樹脂組成物中の膨潤性雲母の等価面積円直径〔D〕が３００nm以下である膨潤性雲母の比率が２０％以上である、上記ポリアミド樹脂組成物に関する。

- 20 さらに好ましい実施態様としては、前記ポリアミド樹脂組成物中で、膨潤性雲母の等価面積円直径〔D〕の平均値が５００nm以下である、上記ポリアミド樹脂組成物に関する。

さらに好ましい実施態様としては、前記ポリアミド樹脂組成物中で、膨潤性雲母の平均層厚が５０nm以下である、上記ポリアミド樹脂組成物に関する。

- 25 さらに好ましい実施態様としては、前記ポリアミド樹脂組成物中で、膨潤性雲母の最大層厚が２００nm以下である、上記ポリアミド樹脂組成物に関する。

さらに好ましい実施態様としては、前記ポリアミド樹脂組成物中で、膨潤性雲母の単位比率当たりの粒子数〔N〕値が３０以上である、上記ポリアミド樹脂組成物に関する。

さらに好ましい実施態様としては、前記ポリアミド樹脂組成物中の膨潤性雲母

の平均アスペクト比（層長さ／層厚の比）が10～300である、上記ポリアミド樹脂組成物に関する。

さらに好ましい実施態様としては、ポリアミド樹脂組成物中の膨潤性雲母の重量比が、0.5重量%以上、30重量%以下である、上記ポリアミド樹脂組成物

5 に関する。

さらに好ましい実施態様としては、前記各成分を混練することによって得られる、上記ポリアミド樹脂組成物に関する。

また、本発明は、上記ポリアミド樹脂組成物の各成分を熔融混練することを特徴とする、ポリアミド樹脂組成物の製造方法に関する。

10 また、本発明は、上記ポリアミド樹脂組成物により、全部又は一部を形成されていることを特徴とする樹脂成形体；自動車用の部品であることを特徴とする、上記樹脂成形体に関する。

発明の詳細な開示

15 本発明で用いられるポリアミド樹脂とは、主鎖中にアミド結合（ $-NHCO-$ ）を含み加熱熔融できる重合体である。具体例としては、ポリカプロアミド（ナイロン6）、ポリテトラメチレンアジパミド（ナイロン46）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロン66）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン610）、ポリヘキサメチレンドデカミド（ナイロン612）、ポリウンデカメチレンアジパミド（ナイロン116）、ポリウンデカンアミド（ナイロン11）、ポリドデカンアミド（ナイロン12）、ポリトリメチルヘキサメチレンテレフタルアミド（ナイロンTMHT）、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド（ナイロン6I）、ポリヘキサメチレンテレフタル／イソフタルアミド（ナイロン6T／6I）、ポリノナメチレンテレフタルアミド（ナイロン9T）、ポリビス（4-アミノシクロヘキシル）メタンドデカミド（ナイロンPACM12）、ポリビス（3-メチル-4-アミノシクロヘキシル）メタンドデカミド（ナイロンジメチルPACM12）、ポリメタキシリレンアジパミド（ナイロンMXD6）、ポリウンデカメチレンテレフタルアミド（ナイロン11T）、ポリウンデカメチレンヘキサヒドロテレフタルアミド（ナイロン11T（H））、及びこれらの共重合

20

25

ポリアミド、混合ポリアミド等が挙げられる。

- 中でも、入手のし易さ、取扱性等の点から、ナイロン6、ナイロン46、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン9T、ナイロンMXD6、及びこれらの共重合ポリアミド、混合ポリアミドが好ましい。また、強度、弾性率、コスト等の点から、ナイロン6、ナイロン46、ナイロン66、ナイロンMXD6がより好ましい。

上記ポリアミド樹脂の分子量は、特に制限はないが、通常、25℃の濃硫酸中で測定した相対粘度が0.5～5.0の範囲のものが好ましく用いられる。

- 上記ポリアミド樹脂は、単独で、又は、組成あるいは成分の異なるもの及び／又は相対粘度の異なるものを2種以上組み合わせて使用し得る。

上記ポリアミド樹脂は、例えば、一般的なポリアミドの重合法等により製造することができる。

- 次に、本発明では、ポリエーテル処理した膨潤性雲母を用いるが、これにより、膨潤性雲母はポリアミド樹脂組成物中で非常に細かく互いに独立した薄板状で分散することができる。

- 本発明で用いられる膨潤性雲母は、タルクとナトリウム及び／又はリチウムの珪フッ化物又はフッ化物を含む混合物を加熱処理することにより得る事ができる。その具体的な方法としては、特開平2-149415号公報に開示された方法がある。即ち、タルクにナトリウムイオン及び／又はリチウムイオンをインターカレーションして膨潤性雲母を得る方法である。この方法ではタルクに珪フッ化物及び／又はフッ化物を混合し、約700～1200℃で処理することによって得られる。本発明で用いる膨潤性雲母は、純度、膨潤性の点から、この方法で製造されたものが特に好ましい。膨潤性雲母を得るには、珪フッ化物又はフッ化物を構成する金属を、ナトリウム又はリチウムとすることが必要である。これらは単独で用いても2種以上を併用してもよい。

タルクと混合する珪フッ化物及び／又はフッ化物の量は、膨潤性雲母の生成率の点から、混合物全体の10～35重量%が好ましい。

上記方法で製造された膨潤性雲母は、一般式として下式(3)で表される構造を有する。

$$\alpha (\text{MF}) \cdot \beta (\text{aMgF}_2 \cdot \text{bMgO}) \cdot \gamma \text{SiO}_2 \quad (3)$$

(式中、Mはナトリウム又はリチウムを表し、 α 、 β 、 γ 、a及びbは各々係数を表し、 $0.1 \leq \alpha \leq 2$ 、 $2 \leq \beta \leq 3.5$ 、 $3 \leq \gamma \leq 4$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $a + b = 1$ である)

- 5 また、本発明で用いる膨潤性雲母を製造する工程において、アルミナ (Al_2O_3) を少量配合し、生成する膨潤性雲母の膨潤性を調整することも可能である。

当該膨潤性雲母は、水、水と任意の割合で相溶する極性溶媒、及び水と該極性溶媒の混合溶媒中で膨潤する性質を有する物である。本発明でいう「膨潤性」とは、膨潤性雲母が上記極性分子を層間に吸収することにより層間距離が広がり、

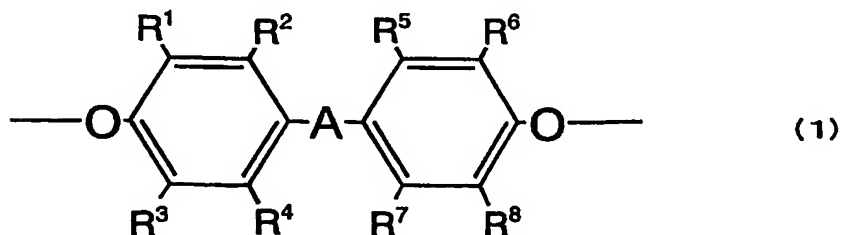
- 10 あるいはさらに膨潤することにより劈開する特性である。なお、水と任意の割合で相溶する極性溶媒としては、後述の極性溶媒での例示と同じものが挙げられる。

当該膨潤性雲母としては、例えば、リチウム型テニオライト、ナトリウム型テニオライト、リチウム型四ケイ素雲母、ナトリウム型四ケイ素雲母等や、これらの置換体、誘導体、これらの混合物等が挙げられ、上記方法で製造することがで

- 15 きる。

前記膨潤性雲母の初期の凝集状態、つまり膨潤前の膨潤性雲母における底面間隔は、おおよそ $1 \sim 1.7 \text{ nm}$ であり、膨潤前の膨潤性雲母の平均粒径は約 $100 \sim 100000 \text{ nm}$ である。

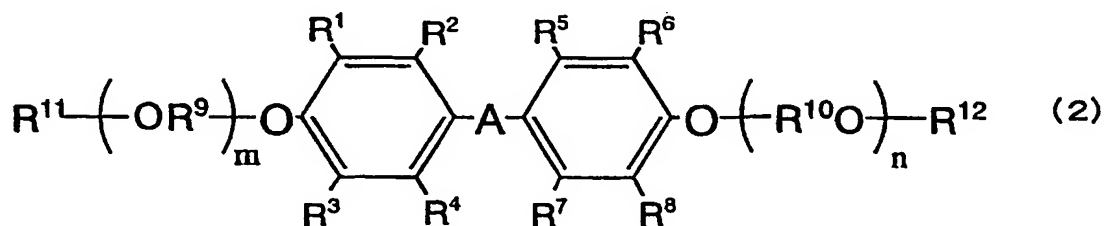
- 20 本発明で用いられるポリエーテル化合物とは、ポリオキシエチレンやポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン共重合体等のようなポリオキシアルキレン化合物の側鎖及び／又は主鎖中に、下記一般式 (1) :



(式中、—A—は、—O—、—S—、—SO—、—SO₂—、—CO—、炭素数 1～20 のアルキレン基又は炭素数 6～20 のアルキリデン基を示し、 R^1 、 R^2 、

R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、及び R^8 は、それぞれ同一であっても異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～5の1価の炭化水素基を示す。) で表される構造を有するものである。

上記ポリエーテル化合物の中でも、下記一般式(2)：



(式中、A、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、及び R^8 は、前記と同じであり、 R^9 、 R^{10} は、それぞれ同一であっても異なっても良く、炭素数1～5の2価の炭化水素基を示し、 R^{11} 、 R^{12} は、それぞれ同一であっても異なっても良く、水素原子、炭素数1～20の1価の炭化水素基を示し、m及びnはオキシアルキレン単位の繰り返し単位数を示し、 $2 \leq m+n \leq 50$ である。)

で表される構造を有するものが、熱安定性、膨潤性雲母の分散性、入手の容易さの点から特に好ましく用いられ得る。

上記Aで表される炭素数1～20のアルキレン基としては、例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、フェニルメチレン、1-メチル-1-フェニルメチレン、シクロヘキシルメチレン等が挙げられ、好ましくは炭素数1～8のアルキレン基である。

上記Aで表される炭素数6～20のアルキリデン基としては、例えば、シクロヘキシリデン、メチルシクロヘキシリデン、ジメチルシクロヘキシリデン、トリメチルシクロヘキシリデン等が挙げられ、好ましくは炭素数6～9のアルキリデン基である。

上記 $R^1 \sim R^8$ で表されるハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

上記 $R^1 \sim R^8$ で表される炭素数1～5の1価の炭化水素基としては、例えば、炭素数1～5のアルキル基等が挙げられる。炭素数1～5のアルキル基としては、

例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル等が挙げられる。

上記 R^9 、 R^{10} で表される炭素数1～5の2価の炭化水素基としては、例えば、炭素数1～5のアルキレン基等が挙げられる。炭素数1～5のアルキレン基としては、例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン等が挙げられる。

上記 R^{11} 、 R^{12} で表される炭素数1～20の1価の炭化水素基としては、例えば、炭素数1～20のアルキル基等が挙げられる。炭素数1～20のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル等が挙げられる。

また、式(2)において、 m 及び n はオキシアルキレン単位の繰り返し単位数を示し、 $m \geq 1$ 、 $n \geq 1$ であり、 $2 \leq m + n \leq 50$ である。

前記ポリエーテル化合物としては、具体的には、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(「ビスフェノールA」)の両末端に繰り返し単位数1～25のポリオキシエチレン鎖が付加したもの、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(「ビスフェノールA」)の両末端に繰り返し単位数1～25のポリオキシプロピレン鎖が付加したもの、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタンの両末端に繰り返し単位数1～25のポリオキシエチレン鎖が付加したもの、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタンの両末端に繰り返し単位数1～25のポリオキシプロピレン鎖が付加したもの、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタンの両末端に繰り返し単位数1～25のポリオキシエチレン鎖が付加したもの、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタンの両末端に繰り返し単位数1～25のポリオキシプロピレン鎖が付加したもの、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン(「ビスフェノールTMC」)の両末端に繰り返し単位数1～25のポリオキシエチレン鎖が付加したもの、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン(「ビスフェノールTMC」)の両末端に繰り返し単位数1～25のポリオキシプロピレン鎖が付加したもの、ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキシルメタンの両末端に繰り返し単位数1～25のポリオキシエチレン鎖が付加したもの、ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキシルメタンの両末

端に繰り返し単位数 1 ～ 25 のポリオキシプロピレン鎖が付加したもの、ビス（4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル）メタンの両末端に繰り返し単位数 1 ～ 25 のポリオキシエチレン鎖が付加したもの、ビス（4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル）メタンの両末端に繰り返し単位数 1 ～ 25 のポリオキシ
5 プロピレン鎖が付加したもの、2, 2-ビス（4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル）プロパンの両末端に繰り返し単位数 1 ～ 25 のポリオキシエチレン鎖が付加したもの、2, 2-ビス（4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル）プロパンの両末端に繰り返し単位数 1 ～ 25 のポリオキシプロピレン鎖が付加
10 したもの、ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルフォンの両末端に繰り返し単位数 1 ～ 25 のポリオキシエチレン鎖が付加したもの、ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルフォンの両末端に繰り返し単位数 1 ～ 25 のポリオキシプロピレン鎖
が付加したもの、ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルフィドの両末端に繰り返し単位数 1 ～ 25 のポリオキシエチレン鎖が付加したもの、及びビス（4-ヒドロキシフェニル）スルフィドの両末端に繰り返し単位数 1 ～ 25 のポリオキシ
15 プロピレン鎖が付加したもの等が例示される。

中でも入手の容易さ、取扱性の点から、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（「ビスフェノールA」）の両末端にペンタエチレンオキシド鎖が
付加したもの、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（「ビスフェ
20 ノールA」）の両末端にノナエチレンオキシド鎖が付加したもの、2, 2-ビス
（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（「ビスフェノールA」）の両末端にデカ
プロピレンオキシド鎖が付加したもの、1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）
-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン（「ビスフェノールTMC」）の両
末端にノナエチレンオキシド鎖が付加したもの、ビス（4-ヒドロキシフェニル）
メタンの両末端にノナエチレンオキシド鎖が付加したものが好ましく用いられ
25 得る。

上記のポリエーテル化合物は、置換基を有していても良い。特に、R⁹、R¹⁰の炭素数 1 ～ 5 の 2 価の炭化水素基が、さらに置換基を有していても良い。該置換基の例としては、上記ポリアミド樹脂や膨潤性雲母に悪影響を与えない限り、特に限定されないが、例えば、飽和又は不飽和の一価又は多価の脂肪族炭化水素基

(アルキル基、アルケニル基等)、エステル結合で結合している基(アルキルエステル基等)、エポキシ基、アミノ基、カルボキシ基、末端にカルボニル基を有する基、アミド基、メルカプト基、スルホン結合で結合している基、スルフィニル結合で結合している基、ニトロ基、ニトロソ基、ニトリル基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)及び水酸基等が挙げられる。これらの内の1種で置換されていても良く、2種以上で置換されていても良い。

前記ポリエーテル化合物が水又は水を含有する極性溶媒に可溶であれば、ポリエーテル化合物中の置換基の組成比は特に制限されるものではない。具体的には、室温の水100gに対する前記ポリエーテル化合物の溶解度は、好ましくは1g以上、より好ましくは2g以上、さらに好ましくは5g以上、特に好ましくは10g以上、最も好ましくは20g以上である。

上記の極性溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール等のグリコール類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド化合物；炭酸ジメチル、炭酸ジエチル等の炭酸ジエステル；ピリジン、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン等が挙げられる。これらの極性溶媒は、単独で用いても良く2種類以上組み合わせて用いても良い。

前記ポリエーテル化合物の使用量は、膨潤性雲母とポリアミド樹脂との親和性、ポリアミド樹脂組成物中での膨潤性雲母の分散性が十分に高まるように調整し得る。また、必要に応じて、異種の官能基を有する複数種のポリエーテル化合物を併用し得る。従って、前記ポリエーテル化合物の使用量は、一概に数値で限定されるものではないが、前記膨潤性雲母100重量部に対する前記ポリエーテル化合物の使用量の下限値は、膨潤性雲母の微分散化効果の点から、好ましくは1重量部、より好ましくは2重量部、さらに好ましくは5重量部である。また、前記膨潤性雲母100重量部に対する前記ポリエーテル化合物の使用量の上限値は、特に限定されないが、膨潤性雲母の微分散化効果の点から、好ましくは200重量部である。

本発明において、前記ポリエーテル化合物で前記膨潤性雲母を処理する方法としては、特に限定されないが、例えば以下に示す方法で行い得る。

まず、膨潤性雲母と分散媒を攪拌混合する。前記分散媒とは、水又は水を含む極性溶媒を意図する。水を含む極性溶媒としては、前述の極性溶媒での
5 例示と同じものが挙げられる。

膨潤性雲母と分散媒との攪拌の方法は特に限定されないが、例えば、従来公知の湿式攪拌機を用いて行われる。該湿式攪拌機としては、攪拌翼が高速回転して攪拌する高速攪拌機、高剪断速度がかかっているローターとステーター間の間隙で試料を湿式粉碎する湿式ミル類、硬質媒体を利用した機械的湿式粉碎機類、ジ
10 ゼットノズル等で試料を高速度で衝突させる湿式衝突粉碎機類、超音波を用いる湿式超音波粉碎機等が挙げられる。

より効率的に混合したい場合は、攪拌の回転数を1000rpm以上、好ましくは1500rpm以上、より好ましくは2000rpm以上にするか、あるいは、500(1/s)以上、好ましくは1000(1/s)以上、より好ましくは1500(1/s)以上の剪断速度を加える。回転数の上限値は約25000rpmであり、剪断速度の上限値は約500000(1/s)である。上限値よりも大きい値で攪拌を行ったり剪断を加えても、攪拌効果がそれ以上変わらない傾向があるため、上限値よりも大きい値で攪拌を行う必要はない。また、混合に
15 要する時間は、好ましくは10分以上である。

20 次いで、ポリエーテル化合物を加えて、さらに攪拌を続け、十分に混合する。

混合の方法は、従来公知の混練機を用いてもなし得る。混練機としてはバッチ式及び連続式があり、バッチ式混練機は、例えば、開放形のロール、密閉形のパンバリータイプ混練機、ニーダタイプ混練機等が挙げられ、連続式混練機は、例えば、単軸ロータ式混練機、2軸ロータ式混練機、単軸スクリュウ混練機、2軸
25 スクリュー混練機、多軸スクリュウ混練機等が挙げられる。その後、乾燥して、必要に応じて粉体化する。

膨潤性雲母に由来するポリアミド樹脂組成物の灰分率の下限値は、機械的特性、反りの改善効果の点から、好ましくは0.5重量%、より好ましくは1.0重量%となるように調製される。また、灰分率の上限値は、成形体の表面外観等の点

から、好ましくは30重量%、より好ましくは25重量%、さらに好ましくは20重量%、特に好ましくは15重量%となるように調製される。また、当該灰分率は、JIS K 7052に従って測定することができる。

5 なお、上記膨潤性雲母に由来するポリアミド樹脂組成物の灰分率とは、ポリアミド樹脂組成物における前記膨潤性雲母の重量比（これを処理したポリエーテル化合物の重量は含まない）に相当するものである。

本発明のポリアミド樹脂組成物中で分散している膨潤性雲母の構造は、使用前の膨潤性雲母が有していたような、層が多数積層した μm サイズの凝集構造とは全く異なる。即ち、膨潤性雲母をポリエーテル化合物で処理する事によって、層同士が劈開し、互いに独立して細分化する。その結果、膨潤性雲母はポリアミド樹脂組成物中で非常に細かく互いに独立した薄板状で分散し、その数は、使用前の膨潤性雲母に比べて著しく増大する。この様な薄板状の膨潤性雲母の分散状態は、以下に述べる等価面積円直径[D]、分散粒子数、最大層厚、平均層厚、アスペクト比（層長さ／層厚の比）で表現され得る。

15 まず、等価面積円直径[D]を、顕微鏡等で得られる像内で様々な形状で分散している個々の膨潤性雲母の該顕微鏡像上での面積と等しい面積を有する円の直径であると定義する。この場合、ポリアミド樹脂組成物中に分散した膨潤性雲母のうち、等価面積円直径[D]が300nm以下である膨潤性雲母の数の比率は、ポリアミド樹脂組成物の機械的特性や反りの改良効果の点から、好ましくは20%以上、より好ましくは35%以上、さらに好ましくは50%以上、特に好ましくは65%以上である。当該比率の上限値は特に限定されないが、好ましくは100%である。

また、本発明のポリアミド樹脂組成物中で、膨潤性雲母の等価面積円直径[D]の平均値は、ポリアミド樹脂組成物の機械的特性や反りの改良効果、成形品の表面外観の点から、好ましくは500nm以下、より好ましくは450nm以下、さらに好ましくは400nm以下、特に好ましくは350nm以下である。下限値は特に限定されないが、およそ10nm未満では効果はほとんど変わらなくなるので、10nm未満にする必要は特にない。

等価面積円直径[D]の測定は、熔融混練物や射出成形品あるいは熱プレス品

を顕微鏡等を用いて撮影した像上で、100個以上の膨潤性雲母の層を含む任意の領域を選択し、画像処理装置等を用いて画像化して計算機処理することにより行うことが可能で、これにより定量化できる。

また、[N] 値を、ポリアミド樹脂組成物の面積 $100 \mu\text{m}^2$ 中に存在する、
5 膨潤性雲母の単位重量比率当たりの分散粒子数であると定義する。この場合、本発明のポリアミド樹脂組成物における膨潤性雲母の [N] 値は、好ましくは30以上、より好ましくは45以上、さらに好ましくは60以上である。上限値は特に限定されないが、[N] 値が1000程度を越えると、それ以上効果は変わらなくなるので、1000より大きくする必要は特にない。

10 [N] 値は、例えば、次のようにして求められ得る。即ち、ポリアミド樹脂組成物を約 $50 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ 厚の超薄切片に切り出し、該切片をTEM等で撮影した像上で、面積が $100 \mu\text{m}^2$ の任意の領域に存在する膨潤性雲母の粒子数を、用いた膨潤性雲母の重量比率で除すことによって求められ得る。あるいは、TEM像上で、100個以上の粒子が存在する任意の領域（面積は測定しておく
15 ）を選んで該領域に存在する粒子数を、用いた膨潤性雲母の重量比率で除し、面積 $100 \mu\text{m}^2$ に換算した値を [N] 値としてもよい。従って、[N] 値はポリアミド樹脂組成物のTEM写真等を用いることにより定量化できる。

また、平均層厚を、薄板状で分散した膨潤性雲母の層厚みの数平均値であると定義する。この場合、本発明のポリアミド樹脂組成物中で、膨潤性雲母の平均層
20 厚の上限値は、ポリアミド樹脂組成物の機械的特性等の改良効果の点から、好ましくは50nm以下、より好ましくは45nm以下、さらに好ましくは40nm以下である。平均層厚の下限値は特に限定されないが、5nm以下にしてもそれ以上は効果は変わらないので、5nm以下にする必要は特にない。

また、最大層厚を、本発明のポリアミド樹脂組成物中に薄板状に分散した膨潤
25 性雲母の層厚みの最大値であると定義する。この場合、膨潤性雲母の最大層厚の上限値は、ポリアミド樹脂組成物の機械的特性、表面外観の点から、好ましくは200nm以下、より好ましくは180nm以下、さらに好ましくは150nm以下である。膨潤性雲母の最大層厚の下限値は特に限定されないが、好ましくは10nm以上、より好ましくは15nm以上、さらに好ましくは20nm以上で

ある。

また、平均アスペクト比を、樹脂中に分散した膨潤性雲母の層長さ／層厚の比の数平均値であると定義する。この場合、本発明のポリアミド樹脂組成物中で、膨潤性雲母の平均アスペクト比の下限值は、ポリアミド樹脂組成物の機械的特性等の改善効果の点から、好ましくは10、より好ましくは20、さらに好ましくは30である。また、平均アスペクト比は300より大きくても効果はそれ以上変わらないため、平均アスペクト比を300より大きくする必要は特にない。よって、平均アスペクト比の好ましい範囲は10～300である。

層厚及び層長さは、本発明のポリアミド樹脂組成物を加熱溶融した後に、熱プレス成形あるいは延伸成形して得られるフィルム、及び溶融樹脂を射出成形して得られる薄肉の成形品等を、顕微鏡等を用いて撮影される像から求めることができる。即ち、いま仮に、X-Y面上に上記の方法で調製したフィルムの、あるいは肉厚が約0.5～2mm程度の薄い平板状の射出成形した試験片を置いたと仮定する。上記のフィルム又は試験片を、X-Z面又はY-Z面と平行な面で約50μm～100μm厚の超薄切片を切り出し、該切片を透過型電子顕微鏡等を用い、約4～10万倍以上の高倍率で観察して求められ得る。測定は、上記の方法で得られた透過型電子顕微鏡の像上において、100個以上の膨潤性雲母を含む任意の領域を選択し、画像処理装置等で画像化し、計算機処理する事等によって行い、定量化できる。あるいは、定規等を用いて計測しても求めることもできる。

ここで、本発明のポリアミド樹脂組成物は、上記ポリアミド樹脂及びポリエーテル化合物で処理された膨潤性雲母以外に、さらに、スチレン系樹脂、無水物含有オレフィン系共重合体、及び、炭素化合物から選ばれる少なくとも一種を含有することができる。

まず、本発明のポリアミド樹脂組成物に、上記ポリアミド樹脂及びポリエーテル化合物で処理された膨潤性雲母以外に、さらにスチレン系樹脂を含有する場合について説明する。スチレン系樹脂を含有させることにより、特に表面外観（表面性、低ヒケ性）がより優れたものとなる。

本発明で用いられるスチレン系樹脂としては、特に限定されないが、例えばポリスチレン、ゴム変性ポリスチレン（HIPS樹脂）、スチレン-アクリロニト

リル共重合体、スチレン-ゴム質重合体-アクリロニトリル共重合体等が挙げられる。また、スチレン-ゴム質重合体-アクリロニトリル共重合体としては、ABS（アクリロニトリル-ブタジエーン-スチレン）樹脂、AES（アクリロニトリル-エチレン-プロピレン-ジエーン-スチレン）樹脂、AAS（アクリロニトリル-アクリルスチレン）樹脂、ACS（アクリロニトリル-塩素化ポリエチレン-スチレン）樹脂等が挙げられる。これらは単独で用いても2種以上を併用することもできる。

さらに、これらのスチレンの一部、及び／又はアクリロニトリルの一部又は全部が、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-t-ブチルスチレン；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸n-ブチル等の（メタ）アクリル酸エステル化合物；マレイミド、N-メチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド等のマレイミド系単量体；アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸単量体等の、スチレンと共重合可能なビニル系単量体で置換されているものも含まれる。これらは、1種でも2種以上でも用いることができる。

好ましくは、ABS樹脂、ポリスチレン、HIPS樹脂、AES樹脂、AAS樹脂、ACS樹脂、MBS（メタクリレート-ブタジエーン-スチレン）樹脂等であり、より好ましくは、スチレンの一部を不飽和カルボン酸単量体で置換した、ABS樹脂、ポリスチレンであり、さらに好ましくは、メタクリル酸で置換した、ABS樹脂、ポリスチレンである。

スチレン系樹脂の製造法としては、特に制限はなく、塊状重合法、懸濁重合法、乳化重合法、塊状-懸濁重合法等の通常の方法を用いることができる。

本発明で用いられるスチレン系樹脂は、本発明の効果を損なわない限り特に制限されるものではないが、本発明で得られるポリアミド樹脂組成物の物性バランスとポリアミドとの相溶性、経済的観点から、特に好ましく用いられる不飽和カルボン酸変性ABS樹脂としての例は、芳香族ビニル化合物40～80重量%、シアン化ビニル化合物15～50重量%、不飽和カルボン酸化合物0.1～20重量%、他の共重合可能なビニル系化合物0～30重量%からなる不飽和カルボ

ン酸含有共重合体と、平均粒子径0.01~5.0 μm のジエン系ゴム30~95重量%の存在下に、グラフト共重合可能なビニル系化合物70~5重量%をグラフト共重合して得られるグラフト共重合体とからなる不飽和カルボン酸変性ABS樹脂が挙げられる。

- 5 不飽和カルボン酸変性ABS樹脂に用いられる不飽和カルボン酸含有共重合体の芳香族ビニル化合物が80重量%を越えると、耐薬品性、耐衝撃性が低下する場合があります、40重量%未満では成形加工性が低下する場合があります。シアン化ビニル化合物が50重量%を越えると成形加工時の熱安定性が低下したり、あるいは加熱による着色がある場合があります、15重量%未満では耐薬品性、耐衝撃性が低下する場合があります。また不飽和カルボン酸化合物が20重量%を越えると成形加工時の熱安定性が低下したり、あるいは加熱による着色がある場合があります、0.1重量%未満ではポリアミドとの相溶性が得られにくくなり、成形品表面に層状剥離等を生ずる場合があります。他の共重合可能なビニル系化合物が30重量%を越
- 10 えると、耐熱性と耐衝撃性とのバランスが不十分となる場合があります。
- 15 不飽和カルボン酸含有共重合体で使用される芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、メチルスチレン等が例示される。特に耐熱性を向上させる観点から、 α -メチルスチレンの使用が好ましい。シアン化ビニル化合物としては、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等が例示される。不飽和カルボン酸化合物としてはアクリル酸、メタクリル酸等が挙げら
- 20 れる。他の共重合可能なビニル系化合物としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート等のメタアクリル酸、アクリル酸のアルキルエステル；マレイミド、フェニルマレイミド等のマレイミド系化合物等が例示される。上記芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、不飽和カルボン酸化合物、他の共重合可能なビニル系化合物は、それぞれ単
- 25 独又は2種以上の組み合わせで用いられる。

不飽和カルボン酸含有共重合体は、例えば次のようにして製造することができる。即ち、 α -メチルスチレンを水、乳化剤とともに先に仕込み、十分に乳化状態にしたのち、アクリロニトリル及びその他の単量体を極少量ずつ連続的に滴下し、重合系内では α -メチルスチレンが常に80重量%以上、好ましくは90重

量%以上の α -メチルスチレン大過剰量にしておくことにより、目的とする共重合体を得ることができる。この場合、不飽和カルボン酸化合物は、 α -メチルスチレンとともに先に仕込んでも、アクリロニトリルと混合して追加してもよい。また先仕込みした後、追加で分割して仕込むことも可能である。また α -メチルスチレンの一部を追加することもできる。この場合、先に仕込む α -メチルスチレンの量は、耐薬品性、耐衝撃性や耐熱変形性の観点から、全モノマー100重量%のうち50重量%以上、90重量%以下が好ましい。

グラフト共重合体は、平均粒子径0.01~5.0 μ mのジエン系ゴム30~95重量%の存在下に、グラフト共重合可能なビニル系化合物70~5重量%をグラフト共重合して得られるグラフト共重合体が好ましく用いられる。

グラフト共重合可能なビニル系化合物としては、芳香族ビニル化合物、シアニ化ビニル化合物、不飽和カルボン酸化合物、他の共重合可能なビニル系化合物を用いることができ、これらは、上記不飽和カルボン酸含有共重合体で用いられるものと同じものが例示される。これらは、いずれも単独又は2種以上の組み合わせで用いられる。

ジエン系ゴムが95重量%を越えると耐衝撃性、耐油性が低下する場合があります、30重量%未満では耐衝撃性が低下する場合がある。ジエン系ゴムとしては、例えば、ブタジエン等が挙げられる。

グラフト共重合体で使用されるジエン系ゴムには、ポリアミド樹脂組成物の耐衝撃性や成形体外観の観点から、平均粒子径0.01~5.0 μ mのものが好ましく用いられる。平均粒子径0.02~2.0 μ mのものが特に好ましい。さらに、衝撃強度を向上する目的で、小粒子ジエン系ゴムラテックスを凝集肥大化させたジエン系ゴムラテックスを使用することができる。小粒子ジエン系ゴムラテックスを凝集肥大化する方法としては、従来公知の方法、例えば酸性物質を添加する方法（特公昭42-3112号公報、特公昭55-19246号公報、特公平2-9601号公報、特開昭63-117005号公報、特開昭63-132903号公報、特開平7-157501号公報、特開平8-259777号公報）、酸基含有ラテックスを添加する方法（特開昭56-166201号公報、特開昭59-93701号公報、特開平1-126301号公報、特開平8-59

704号公報、特開9-217005号公報)等を採用することができ、特に制限はない。

不飽和カルボン酸含有共重合体及びグラフト共重合体は、好ましくは乳化重合によって得られるが、必ずしも乳化重合に限定されない。例えば塊状重合、懸濁重合、溶液重合及びそれらの組合せ、即ち乳化-懸濁重合、乳化-塊状重合が挙げられる。乳化重合は通常の方法が適用可能である。即ち、前記化合物を水性媒体中、ラジカル開始剤の存在下に反応させればよい。その際、前記化合物を混合物として使用しても、また必要に応じ、分割して使用してもよい。さらに、前記化合物の添加方法としては一度に全量仕込んでも、また逐次添加してもよく、特に制限されるものではない。ラジカル開始剤としては、過硫酸カリ、過硫酸アンモニウム、キュメンハイドロパーオキシド、パラメンタンハイドロパーオキシド等の水溶性又は油溶性の過酸化物を例示することができ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。その他、重合促進剤、重合度調節剤、乳化剤も、公知の乳化重合法で使用されているものを適宜選択して使用してもよい。

得られたラテックスから乾燥樹脂を得る方法は公知の方法でよい。その際、不飽和カルボン酸含有共重合体及びグラフト共重合体のラテックスを混合した後、乾燥樹脂を得てもよく、別々に樹脂を得て粉末状態で混合してもよい。ラテックスから樹脂を得る方法としては、例えばラテックスに塩酸、硫酸、酢酸等の酸、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸アルミニウム等の金属塩を加え、ラテックスを凝固したのち、脱水、乾燥する方法が用いられる。以上のようにして製造された不飽和カルボン酸含有共重合体とグラフト共重合体の混合樹脂はABS樹脂の特性を保持しながら、なおかつポリアミド樹脂との高い相溶性を発現できるものである。

本発明で用いられるポリアミド樹脂とスチレン系樹脂の構成割合(重量部)は、特に制限されるものではないが、耐熱性と耐衝撃性等の特性バランスの観点から、ポリアミド樹脂:スチレン系樹脂として、好ましくは95:5~5:95、より好ましくは90:10~30:70、さらに好ましくは85:15~45:55である。

本発明のポリアミド樹脂組成物中において、膨潤性雲母の分散状態は、ポリア

ミド樹脂とスチレン系樹脂の極性、膨潤性雲母の種類、ポリエーテル化合物の種類によって異なる。膨潤性雲母の個数密度が、各樹脂相に均一である場合、スチレン系樹脂相に比べポリアミド相に高密度で存在する場合、又は、ポリアミド相に比べスチレン系樹脂相に高密度で存在する場合があるが、耐熱性及び機械的特性のバランスから、膨潤性雲母がポリアミド樹脂組成物中のポリアミド樹脂相に高密度で分散することが好ましい。

また、本発明のポリアミド樹脂組成物には、上記ポリアミド樹脂及びポリエーテル化合物で処理された膨潤性雲母以外に、さらに無水物含有オレフィン系共重合体を含むことができる。これにより、ポリアミド樹脂の吸水を抑制すること等ができる。

上記無水物含有オレフィン系共重合体とは、オレフィン又はオレフィン系共重合体に、シス型2重結合を環内に有する脂環式ジカルボン酸無水物又は α 、 β -不飽和ジカルボン酸無水物を、共重合又はグラフト付加して得られるものである。

上記オレフィン又はオレフィン系共重合体としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のオレフィン類の単独重合体；エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、プロピレン-ブテン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体等の異種のオレフィン類の共重合体；オレフィン類と異種の単量体との共重合体等が挙げられる。

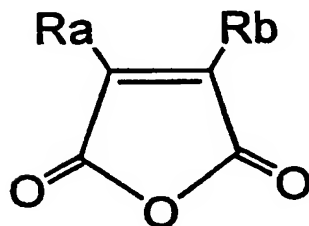
前記異種の単量体としては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル等のメタクリル酸エステル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル等のアクリル酸エステル等の α 、 β -不飽和カルボン酸エステル；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等のスチレン系化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の α 、 β -不飽和ニトリル；アクリル酸、メタクリル酸等の α 、 β -不飽和カルボン酸；酢酸ビニル、ビニルエーテル；これらの混合物等が挙げられる。これらも必要に応じて共重合することができる。

上記共重合体の様式は、ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体、交互共重合体のいずれであってもよい。上記の中では特に、エチレン-ブ

ロピレン共重合体、エチレンーブテン共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーアクリル酸エチル共重合体、エチレンーメタクリル酸メチル共重合体、エチレンープロピレンージエン共重合体が、靱性付与、コスト及び取り扱い性の点から好ましい。なお、上記のポリオレフィン類は2種以上混合して用いることができる。

上記のシス型2重結合を環内に有する脂環式ジカルボン酸無水物としては、例えば、シス-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、エンドービスシクロ- (2, 2, 1) -5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸、メチルーエンドービスシクロ- (2, 2, 1) -5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸、エンドービスシクロ- (2, 2, 1) -1, 2, 3, 4, 7, 7-ヘキサクロ-2-ヘプテン-5, 6-ジカルボン酸等の無水物が挙げられる。特に靱性付与の点から、エンドービスシクロ- (2, 2, 1) -5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸無水物が好ましい。また場合によっては、これらの誘導体、例えば、ジカルボン酸、ジカルボン酸金属塩、エステル化物、アミド化物、酸ハロゲン化物も用いることができる。

上記の α , β -不飽和ジカルボン酸無水物は、下記一般式(4)：



(4)

(式中、Ra、Rbは、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、又は、ハロゲン原子を示す。また、RaとRbが隣り合う炭素原子と一緒になって環状の基を示してもよい。さらに、RaとRbがそれぞれ隣り合う炭素原子同士の間には二重結合ではなく単結合であってもよい。)で表される化合物である。その具体例としては、無水マレイン酸、メチル無水マレイン酸、クロロ無水マレイン酸、ブチニル無水コハク酸、テトラヒドロ無水フタル酸等が挙げられる。

本発明で用いられる無水物含有オレフィン系共重合体において、シス型2重結合を環内に有する脂環式ジカルボン酸無水物又は α , β -不飽和ジカルボン酸無水物を、共重合又はグラフト付加する比率の下限値は、靱性の付与効果の点から、

オレフィン又はオレフィン系共重合体100モル%に対して、好ましくは0.05モル%、より好ましくは0.1モル%、さらに好ましくは0.2モル%である。また、共重合又はグラフト付加する比率の上限値は、加工性の点から、好ましくは80モル%、より好ましくは50モル%、さらに好ましくは30モル%である。

- 5 上記の無水物含有オレフィン系共重合体を製造する方法は、いわゆる公知のラジカル共重合法が用いられるほか、オレフィン単独重合体あるいはオレフィン系共重合体にラジカル発生剤を存在させ、上記の異種単量体の1種以上を、溶媒あるいは分散媒の存在下又は非存在下で、ラジカルグラフト反応させる方法を挙げる事ができる。中でも、熔融状態でグラフト反応させる場合は、押出機、ニーダー
10 一等の熔融混練機を用いることによって効率的に得ることができるため好ましい。

ポリアミド樹脂100重量部に対する無水物含有オレフィン系共重合体の添加量の下限值は、吸水抑制効果の点から、好ましくは1重量部、より好ましくは2重量部、さらに好ましくは3重量部である。また、上限値は、成形加工性及び剛性の点から、好ましくは50重量部、より好ましくは30重量部、さらに好まし

- 15 くは20重量部、特に好ましくは15重量部である。

また、ポリアミド樹脂組成物中の無水物含有オレフィン系共重合体の重量比は、1重量%以上、30重量%以下であることが好ましい。

- ここで、本発明のポリアミド樹脂組成物には、上記ポリアミド樹脂及びポリエー
20 テル化合物で処理された膨潤性雲母以外に、さらに炭素化合物を含有させることができる。これにより、帯電防止性を付与することができる。

本発明で用いられる炭素化合物としては、炭素繊維以外であれば特に限定されず市販のものが用いられ得るが、成形品の表面性や反り変形等の点から、粒状や微細なフィブリル状が好ましい。また、当該炭素化合物は、導電性であるものが好ましい。

- 25 粒状の炭素化合物としては、アセチレンブラックや各種ファーネス系の導電性カーボンブラック等が挙げられ、市販の各種のものが使用できる。例えば、ケッチェンブラックインターナショナル社製の商品名ケッチェンブラック等が挙げられる。また、微細なフィブリル状の炭素化合物の例としては、直径が約3.5nm～75nmの微細糸状のフィブリル状炭素化合物であり、いわゆるカーボンナ

ノチューブと称させるものであり、市販の各種のものが使用できる。例えば、ハイピリオンカタリシスインターナショナル社製の商品名ハイペリオン等が挙げられる。これらは単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

ポリアミド樹脂100重量部に対する炭素化合物の添加量の下限値は、導電性の点から、好ましくは0.5重量部、より好ましくは1.0重量部、さらに好ましくは1.5重量部である。また、炭素化合物の添加量の上限値は、樹脂組成物の押出ペレット化や機械的強度の点から、好ましくは12重量部、より好ましくは11重量部、さらに好ましくは10重量部である。

本発明のポリアミド樹脂組成物の製造方法は、特に制限されるものではなく、例えば、ポリアミド樹脂と、ポリエーテル化合物で処理した膨潤性雲母とを、種々の一般的な混練機を用いて熔融混練する方法を挙げることができる。さらに、スチレン系樹脂、無水物含有オレフィン系共重合体及び炭素化合物から選ばれる少なくとも一種を添加する場合にも、上記と同様に各成分を熔融混練して、ポリアミド樹脂組成物を製造することができる。

15 熔融混練温度としては、特に限定されないが、好ましくは200～360℃、より好ましくは200～300℃である。

混練機の例としては、一軸押出機、二軸押出機、ロール、バンバリーミキサー、ニーダー等が挙げられ、特に、剪断効率の高い混練機が好ましい。ポリアミド樹脂、ポリエーテル化合物で処理した膨潤性雲母、さらに必要に応じて添加した各成分は、上記の混練機に一括投入して熔融混練しても良いし、あるいは予め熔融状態にしたポリアミド樹脂に膨潤性雲母を添加して熔融混練しても良い。

本発明のポリアミド樹脂組成物には、必要に応じて、ポリブタジエン、ブタジエンスチレン共重合体、アクリルゴム、アイオノマー、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、天然ゴム、塩素化ブチルゴム、 α -オレフィンの単独重合体、2種以上の α -オレフィンの共重合体（ランダム、ブロック、グラフト等、いずれの共重合体も含み、これらの混合物であっても良い）、オレフィン系エラストマー等の耐衝撃性改良剤を添加することができる。これらは無水マレイン酸等の酸化合物、又はグリシジルメタクリレート等のエポキシ化合物で変性されていても良い。

また、機械的特性等を損なわない範囲で、他の任意の熱可塑性樹脂あるいは熱硬化性樹脂、例えば、不飽和ポリエステル樹脂、ポリエステルカーボネート樹脂、液晶ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂、ゴム質重合体強化スチレン系樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリサルフォン樹脂、ポリアリレート樹脂等

5 エーテル樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリサルフォン樹脂、ポリアリレート樹脂等を、単独又は2種以上組み合わせて使用し得る。

さらに、目的に応じて、顔料や染料、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、滑剤、可塑剤、難燃剤、帯電防止剤等の添加剤を添加することができる。

10 本発明で得られるポリアミド樹脂組成物は、射出成形や熱プレス成形で成形しても良く、ブロー成形にも使用できる。得られる成形品は外観に優れ、機械的特性や耐熱変形性等に優れる為、例えば、自動車部品、家庭用電気製品部品、家庭日用品、包装資材、その他一般工業用資材に好適に用いられる。

なお、無水物含有オレフィン系共重合体を含有するポリアミド樹脂組成物は、

15 射出成形して得られる成形品としてより好ましく用いられ得る。該成形品は、熱安定性や表面性、剛性に優れ、吸水による物性変化も抑制されるので、例えば自動車のフロントフェンダー、リアフェンダー、フードバルジ、サイドガーニッシュ、リアガーニッシュ、バックドアパネル、ホイールキャップ等の自動車外装材料に好適に利用され得る。前記自動車外装材料の中で、フロントフェンダー、リア

20 フェンダー、フードバルジ、サイドガーニッシュ、リアガーニッシュ、バックドアパネルに用いる場合では、特に外観に関わる部位に好適に用いられ、また、ホイールキャップ等では全部に用いる事が好ましいが、それらに限定されるものではない。

また、炭素化合物を含有するポリアミド樹脂組成物は、射出成形して得られる

25 成形品としてより好ましく用いられ得る。該成形品は、導電性や静電防止性を有し、成形収縮の異方性が少ないので、複雑な形状の成形品を射出成形しても反り変形が少ない。また、ポリアミド樹脂の表面性を損なわず、かつ剛性と耐熱性に優れるので、静電記録シート、電子機器ハウジング、静電コンテナ、静電フィルム、クリーンルームの床材や壁材や間仕切り材、電子機器のカバー材、IC等

のマガジン、ヘッドジンバルアッセンブル、スライダ及びスライダアーム等のHDD内部品の搬送用静電防止トレイ、シーキングアームの格納部品等のHDD内部品、及び他の電子部品の搬送用静電防止トレイ等に好適に利用され得る。

5 発明を実施するための最良の形態

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。

実施例及び比較例で使用する主要原料を以下にまとめて示す。なお、特に断ら

10 ない場合は、原料の精製は行っていない。

(原料)

・ポリアミド樹脂A1 (ナイロン6) : ユニチカナイロン6 A1030BRL
(ユニチカ(株)社製)

15 ・ポリアミド樹脂A2 (ナイロン66) : ユニチカナイロン66 A125N (ユニチカ(株)社製)

・ポリアミド樹脂A3 (ナイロン46) : Stanyl TS300 (DSMJSR社製)

・ポリアミド樹脂A4 (ナイロンMXD6) : レニー6002 (旭化成(株)社製)

20 ・スチレン系樹脂B1 (ABS樹脂) : 下記参考例1記載の方法で得られた樹脂
・スチレン系樹脂B2 (スチレン-メタクリル酸共重合体) : G-9001 (旭化成(株)社製)

・ポリフェニレンエーテル樹脂(PPE) : IUPIACE YPX-100L
(三菱エンブラ(株)社製)

25 ・無水物含有オレフィン系共重合体C1 : ボンダインAX8930 (住友化学(株)社製) (無水マレイン酸が共重合したポリオレフィン)

・無水物含有オレフィン系共重合体C2 : タフマーMH7020 (三井化学(株)製) (無水マレイン酸が共重合したポリオレフィン)

・無水物含有オレフィン系共重合体C3 : タフテックM1943 (旭化成(株))

製) (無水マレイン酸が共重合したポリオレフィン)

- ・膨潤性雲母 E 1 : ソマシフ ME 1 0 0 (コープケミカル (株) 社製)
 - ・ポリエーテル化合物 F 1 : ビスオール 1 8 EN (東邦化学 (株) 社製)
 - ・ポリエーテル化合物 F 2 : ビスオール 2 0 PN (東邦化学 (株) 社製)
- 5 ・炭素化合物 G 1 : ケッチェンブラック (ケッチェンブラックインターナショナル (株) 社製)
- ・炭素化合物 G 2 : PA 6 にフィブリル状炭素化合物が 2 0 % 濃度で分散されたマスターバッチペレット、商品名 MB 4 0 2 0 - 0 0 (ハイピリオンカタリシスインターナショナル社製)
- 10 ・炭素化合物 G 3 : PA 6 6 にフィブリル状炭素化合物が 2 0 % 濃度で分散されたマスターバッチペレット、商品名 MB 4 6 2 0 - 0 0 (ハイピリオンカタリシスインターナショナル社製)

実施例及び比較例における各物性の測定方法を以下に示す。

15 (分散状態の測定)

凍結切片法で得た厚み 5 0 ~ 1 0 0 μ m の超薄切片を用いた。透過型電子顕微鏡 (日本電子 JEM-1200EX) を用い、加速電圧 8 0 kV で倍率 4 万 ~ 1 0 0 万倍で膨潤性雲母の分散状態を観察撮影した。TEM 写真において、1 0 0 個以上の分散粒子が存在する任意の領域を選択し、層厚、層長、粒子数 ([N] 値) を、目盛り付きの定規を用いた手計測又はインタークエスト社の画像解析装置 P I A S III を用いて処理する事により測定した。

等価面積円直径 [D] はインタークエスト社の画像解析装置 P I A S III を用いて処理する事により測定した。

- 25 [N] 値の測定は以下のようにして行った。まず、TEM 像上で、選択した領域に存在する膨潤性雲母の粒子数を求めた。これとは別に、膨潤性雲母に由来する樹脂組成物の灰分率を測定した。上記粒子数を灰分率で除し、面積 1 0 0 μ m² に換算した値を [N] 値とした。平均層厚は個々の膨潤性雲母の層厚の数平均値、最大層厚は個々の膨潤性雲母の層厚の中で最大の値とした。分散粒子が大きく、TEM での観察が不適当である場合は、光学顕微鏡 (オリンパス光学 (株))

製の光学顕微鏡BH-2)を用いて上記と同様の方法で[N]値を求めた。ただし、必要に応じて、サンプルはLINKAM製のホットステージTHM600を用いて250~270℃で熔融させ、熔融状態のままで分散粒子の状態を測定した。平均アスペクト比は個々の膨潤性雲母の層長と層厚の比の数平均値とした。

- 5 板状に分散しない分散粒子のアスペクト比は、長径/短径の値とした。ここで、長径とは、顕微鏡像等において、対象となる粒子の外接する長方形のうち面積が最小となる長方形を仮定すれば、その長方形の長辺を意図する。また、短径とは、上記最小となる長方形の短辺を意図する。

10 (曲げ特性)

本発明のポリアミド樹脂組成物を乾燥(90℃、10時間)した。型締圧75tの射出成形機を用い、樹脂温度240~300℃(ナイロン6:240℃、ナイロン66:260℃、ナイロンMXD6:280℃、ナイロン46:300℃)で、寸法約10×100×6mmの試験片を射出成形した。ASTM D-7

- 15 9.0に従い、得られた試験片の曲げ強度及び曲げ弾性率を測定した。

(荷重たわみ温度)

曲げ特性で用いた試験片と同じ試験片を用いた。ASTM D-648に従い、得られた試験片について1.86MPaの荷重たわみ温度を測定した。

20

(反り)

本発明のポリアミド樹脂組成物を乾燥(90℃、10時間)した後、樹脂温度240~300℃(ナイロン6:240℃、ナイロン66:260℃、ナイロンMXD6:280℃、ナイロン46:300℃)の条件で、寸法約120×12

- 25 0×1mmの平板状試験片を射出成形した。平面上に上記の平板状試験片を置き、試験片の4隅の内、1カ所を押さえ、残り3隅の内、平面からの距離が最も大きい値をノギスで測定した。4隅それぞれを押さえ、得られた反り値の平均値を求めた。

(成形収縮率)

本発明のポリアミド樹脂組成物を乾燥（90℃、10時間）した後、樹脂温度240～300℃（ナイロン6：240℃、ナイロン66：260℃、ナイロンMXD6：280℃、ナイロン46：300℃）の条件で、寸法約120×12

5 0×2mmの平板状試験片を射出成形し、次式により成形収縮率を測定した。

$$\text{収縮率 (\%)} = (\text{金型寸法} - \text{成形品実寸法}) \div (\text{金型寸法}) \times 100$$

なお、下記表中、MDは樹脂の流れ方向を、TDは樹脂の流れと直角方向を示す。

(中心線平均粗さ)

10 上記成形収縮率で用いた試験片と同じものを用い、東京精密（株）製の表面粗さ計surfcom1500Aを用いて、中心線粗さを測定した。

(灰分率)

JIS K 7052に準じ、膨潤性雲母に由来するポリアミド樹脂組成物の

15 灰分率を測定した。

(B法フロー)

本発明のポリアミド樹脂組成物を乾燥（90℃、10時間）した。島津製作所

（株）製のフローテスターを用い、温度280℃、荷重100kgの条件で、5

20 分後及び15分後のB法フロー値を測定した。5分後と15分後のフロー値の変化が少ないほど、熔融安定性に優れている。

(ヒケ評価)

本発明のポリアミド樹脂組成物を乾燥（90℃、10時間）した後、樹脂温度

25 240～280℃（ナイロン6：240℃、ナイロン66：260℃、ナイロンMXD6：280℃）の条件で、寸法φ約100×2.5mm厚の円形板の片面

に、厚み0.8、1.0、1.2、1.4、1.6、1.8×35×10mmの
リップを円形板中心部より放射線状に6枚有する成形品を射出成形し、リップを有する面と反対側の平面にヒケが発生するかどうかを目視観察した。ヒケは成形体の

厚みの偏肉と成形時の樹脂収縮により表面凹部として生じるため成形品外観を損なう。評価は、ヒケが発生しないリブの厚みで表し、リブ部厚みが大きいほどヒケが発生しやすい。

5 (吸水率)

本発明のポリアミド樹脂組成物を乾燥（90℃、10時間）した後、樹脂温度240～280℃（ナイロン6：240℃、ナイロン66：260℃、ナイロンMXD6：280℃）の条件で、ASTM 1号ダンベル試験片を得た。得られた試験片を、JIS K7209記載の方法に準じて、23℃蒸留水中に24時間浸水後、その吸水率を測定した。

(吸水時の反り変形)

本発明のポリアミド樹脂組成物を乾燥（90℃、10時間）した後、樹脂温度240～260℃（ナイロン6：240℃、ナイロン66：260℃）の条件で、寸法約120×120×1mmの平板状試験片を射出成形した。この試験片を23℃の水中に24時間浸した後の反りを測定した。反りは、平面上に上記の平板状試験片を置き、試験片の4隅の内、1カ所を押さえ、残り3隅の内、平面からの距離が最も大きい値をノギスで測定した。4隅それぞれを押さえ、得られた反り値の平均値を求めた。

20

(表面性)

3次元表面構造解析顕微鏡（Zygo New View 5030、Zygo社製）を用いて、上記試験片の表面粗さを測定した。

25 (溶融熱安定性)

本発明のポリアミド樹脂組成物を乾燥（90℃、10時間）した。島津製作所（株）製のフローテスターを用い、温度260℃、荷重100kgの条件で、5分後及び15分後のB法フロー値を測定し、同時に着色を目視評価した。5分後、15分後のフロー値の変化が少ないほど溶融熱安定性に優れているといえる。

(体積固有抵抗値)

アドバンテスト社製の抵抗値測定器 R 8 3 4 0 A を用いた。試験片は、成形収縮率で用いたものと同じものを用い、25℃、50%RHで24時間経ってから

5 測定した。

(製造例 1)

表 1 に示した重量比で、イオン交換水、ポリエーテル化合物、膨潤性雲母を 15～30 分間混合した。その後、乾燥・粉体化して、ポリエーテル化合物で処理

10 した膨潤性雲母（粘土 J-1～J-6）を得た。

表 1

	粘土 J-1	粘土 J-2	粘土 J-3	粘土 J-4	粘土 J-5	粘土 J-6
水	100	100	100	100	100	100
膨潤性雲母 E1	8	8	8	8	8	8
ポリエーテル化合物 F1	4	1.6	0.8		0.8	
ポリエーテル化合物 F2				2.5	1.6	4

数字の単位は重量部

(製造例 2)

15 表 2 に示した重量比で、イオン交換水、膨潤性雲母、ポリビニルピロリドン（PVP）、メチルステアリルビス〔PEG〕アンモニウムクロライド（ライオン・アクゾ（株）製のエソカード）、トリオクチルメチルアンモニウムクロライドを 15～30 分間混合した。その後、乾燥・粉体化した（粘土 K-1～K-4）。

表 2

	粘土K-1	粘土K-2	粘土K-3	粘土K-4
水	100	100	100	100
膨潤性雲母E1	8	8	8	8
ポリビニルピロリドン	4			
メチルステアリルビス[PEG]アンモニウム クロライド		8		
トリオクチルメチルアンモニウムクロライド			4	6

数字の単位は重量部

(実施例 1 ～ 2、比較例 1 ～ 4)

- 5 表 3 に示す重量比のポリアミド樹脂 A 1、製造例 1 で得た膨潤性雲母、製造例 2 で得た膨潤性雲母、膨潤性雲母 E 1 を、二軸押出機（（株）日本製鋼所製、TEX 44）を用いて、混練初期からダイスまでの温度を 220℃～250℃に設定し、熔融混練することによりポリアミド樹脂組成物を得、各種物性を評価した。結果を表 3 に示す。

- 10 表 3 より、PVP やアンモニウム塩で処理した膨潤性雲母では補強効果は十分ではなく、反りや成形収縮の改善効果はほとんど無く、加工温度での劣化も激しかった。

(比較例 5)

- 15 5000 g の ϵ -カプロラクタム、1100 g の水、550 g の膨潤性雲母を、加圧できる反応機に入れ、攪拌しながら 250℃に昇温した。水蒸気を放出しながら反応機内の圧力を 4 kg/cm²～15 kg/cm²にした。ついで、圧力を約 2 kg/cm²、温度を約 260℃にした。以上の条件で重合法によって、膨潤性雲母を約 10%含むポリアミド組成物の重合を試みた。ところが、重合の
- 20 途中で反応機の攪拌機にかかるモーター負荷電流値が不安定になり、ついには過負荷で攪拌不能となったので、重合を中断した。即ち、ポリアミド組成物を重合で得ようと試みたが、熔融粘度が増加したために重合できなかった。

表 3

		実施例		比較例					
		1	2	1	2	3	4	5	
重量部		100							
ポリアミド樹脂A1		13	15						
粘土J-2									
粘土J-4									
粘土K-1					18	25	18		
粘土K-2									
粘土K-3								11	
膨潤性雲母E1				11					
灰分率	wt%	9.6	9.9	10.0	10.2	10.0	10.2	10.1	
[D] ≤ 300nmの比率	%	90	81	0	5	15	2	※※※	
[D]の平均値	nm	104	117	2420	1230	550	1340	※※※	
分散粒子数[N]	個/wt%・100 μm ²	135	113	3	10	25	8	※※※	
平均アスペクト比	—	140	108	1.5(*1)	7	8	3(*1)	※※※	
平均層厚	nm	8.5	9.5	約2000(*2)	89	58	約300(*2)	※※※	
最大層厚	nm	33	39	約7万(*3)	450	225	約1000(*3)	※※※	
曲げ弾性率	MPa	5450	5100	3010	※	3430	3200	※※※	
曲げ強度	MPa	130	130	95	※	42	80	※※※	
荷重たわみ温度	℃	145	139	70	※	82	79	※※※	
反り	mm	1.3	1.6	7.8	※	5.9	7.8	※※※	
成形収縮率	%	0.44	0.47	1.43	※	1.34	1.42	※※※	
	TD	0.49	0.53	1.59	※	1.45	1.59	※※※	
中心線平均粗さ	nm	4.0	4.0	210	※	98.0	200	※※※	
B法フロー値	× 10 ⁻² ml/sec	31	32	36	※※	112	78	※※※	
5分後					※※	※※	※※	※※※	
15分後					※※	※※	※※	※※※	
備考					溶融混練	溶融混練	溶融混練	重合	

上記表中の各記号の説明は以下のとおり。

※：熔融加工時の劣化が激しいため、測定に使用できる試験片は成形できなかった。

※※：劣化が激しいため、測定できなかった。

- 5 ※※※：熔融粘度が増加したので、反応機の攪拌モーターが過負荷になり、重合を中断した。

(※1)：板状に分散しなかったので、分散粒子の長径／短径比とした。

(※2)：板状に分散しなかったので、分散粒子の短径の数平均値とした。

(※3)：板状に分散しなかったので、分散粒子の短径の最大値とした。

10

(比較例6～8)

表4に示す重量比のポリアミド樹脂A1、タルク、マイカ、ガラス繊維強化材を、実施例1と同様に熔融混練することによりポリアミド樹脂組成物を得、各種物性を評価した。結果を表4に示す。

15 表4

		比較例		
		6	7	8
ポリアミド樹脂A1	重量部	100		
タルク		11		
マイカ			11	
ガラス繊維				11
灰分率	wt%	10.0	9.9	9.9
[D] ≤ 300nmの比率	%	0	0	測定せず
[D]の平均値	nm	2420	2580	測定せず
分散粒子数[N]	個/wt%・100 μm ²	5	2	測定せず
平均アスペクト比	—	1.5(*1)	1.5(*1)	測定せず
平均層厚	nm	約3000(*2)	約3000(*2)	測定せず
最大層厚	nm	約9万(*3)	約9万(*3)	測定せず
曲げ弾性率	MPa	3010	4250	5400
曲げ強度	MPa	95	120	130
荷重たわみ温度	℃	72	90	148
反り	mm	7.8	7.1	14.2
成形収縮率	MD	1.43	1.40	0.56
	TD	1.59	1.55	1.78
中心線平均粗さ	nm	210	430	690

25

- (* 1) : 板状に分散しなかったので、分散粒子の長径／短径比とした。
 (* 2) : 板状に分散しなかったので、分散粒子の短径の数平均値とした。
 (* 3) : 板状に分散しなかったので、分散粒子の短径の最大値とした。

5 表 4 より、従来から用いられているタルクやマイカの補強効果は十分ではなく、反りや成形収縮の改善効果はほとんど見られなかった。また表面性も損なわれた。ガラス繊維を添加すれば補強効果は得られるが、反り、表面性が損なわれた。従って、比較例 6 ～ 8 はバランスに優れるものは得られなかった。

10 (実施例 3 ～ 6)

表 5 に示す重量比のポリアミド樹脂 A 1 及び製造例 1 で得た膨潤性雲母を、二軸押出機（（株）日本製鋼所製、TEX 4 4）を用いて、実施例 1 と同様にして熔融混練することによりポリアミド樹脂組成物を得、各種物性を評価した。結果を表 5 に示す。

15 表 5

		実施例			
		3	4	5	6
ポリアミド樹脂A1	重量部	100			
粘土J-2		5	7.8	20	30
灰分率	wt%	4.0	6.0	13.9	19.2
[D] ≤ 300nm の比率	%	90	90	80	65
[D] の平均値	nm	103	104	140	168
分散粒子数[N]	個/wt%・100 μm ²	135	135	112	85
平均アスペクト比	—	138	140	102	82
平均層厚	nm	8.3	8.5	11	13
最大層厚	nm	34	33	48	65
曲げ弾性率	MPa	4010	4850	6650	8030
曲げ強度	MPa	118	123	130	132
荷重たわみ温度	°C	108	131	160	182
反り	mm	2.5	1.9	1.0	0.6
成形収縮率	MD	0.67	0.54	0.29	0.19
	TD	0.68	0.59	0.32	0.20
中心線平均粗さ	nm	3.8	3.8	4.3	5.7

(実施例 7 ～ 11)

表 6 に示す重量比のポリアミド樹脂 A 2 及び製造例 1 で得た膨潤性雲母を、二軸押出機（（株）日本製鋼所製、TEX44）を用いて、混練初期からダイスまでの温度を 230℃～260℃に設定し、熔融混練することによりポリアミド樹脂組成物を得、各種物性を評価した。結果を表 6 に示す。

5 表 6

		実施例				
		7	8	9	10	11
ポリアミド樹脂A2	重量部	100				
粘土J-1		16				
粘土J-2			13	28		
粘土J-3					11	
粘土J-4						14
灰分率	wt%	9.3	9.5	18.1	9.1	9.4
[D] ≤ 300nm の比率	%	92	80	70	69	35
[D] の平均値	nm	108	145	165	201	417
分散粒子数[N]	個/wt%・100 μm ²	140	100	92	80	46
平均アスペクト比	—	143	105	95	88	51
平均層厚	nm	7.8	10.5	12.5	14.5	34.5
最大層厚	nm	30	50	58	65	152
曲げ弾性率	MPa	5900	5600	7990	5550	4850
曲げ強度	MPa	125	115	131	115	91
荷重たわみ温度	℃	148	140	178	138	123
反り	mm	1.0	1.0	0.5	1.2	3.7
成形収縮率	MD	0.25	0.30	0.16	0.36	0.67
	TD	0.27	0.33	0.17	0.40	0.70
中心線平均粗さ	nm	3.7	4.1	5.2	4.0	7.0

20 (比較例 9 ～ 11)

表 7 に示す重量比のポリアミド樹脂 A 2、タルク、マイカ、ガラス繊維強化材を、実施例 7 と同様に熔融混練することによりポリアミド樹脂組成物を得、各種物性を評価した。結果を表 7 に示す。

表 7

		比較例		
		9	10	11
ポリアミド樹脂A2	重量部	100		
タルク		11	11	
マイカ				11
ガラス繊維				
灰分率	wt%	10.0	10.0	10.0
[D] ≤ 300nm の比率	%	0	0	測定せず
[D] の平均値	nm	2420	2580	測定せず
分散粒子数[N]	個/wt%・100 μm ²	5	2	測定せず
平均アスペクト比	—	1.5(*1)	1.5(*1)	測定せず
平均層厚	nm	約3000(*2)	約3000(*2)	測定せず
最大層厚	nm	約9万(*3)	約9万(*3)	測定せず
曲げ弾性率	MPa	3200	4500	5500
曲げ強度	MPa	108	123	135
荷重たわみ温度	°C	86	97	148
反り	mm	7.2	6.5	13.5
成形収縮率	MD	1.38	1.30	0.44
	TD	1.49	1.41	1.56
中心線平均粗さ	nm	200	430	700

(*1) : 板状に分散しなかったので、分散粒子の長径/短径比とした。

(*2) : 板状に分散しなかったので、分散粒子の短径の数平均値とした。

(*3) : 板状に分散しなかったので、分散粒子の短径の最大値とした。

表 7 より、従来から用いられているタルクやマイカの補強効果は十分ではなく、反りや成形収縮の改善効果はほとんど見られなかった。また表面性も損なわれた。ガラス繊維を添加すれば補強効果は得られるが、反り、表面性が損なわれた。従って、比較例 9 ~ 11 ではバランスに優れるものは得られなかった。

(実施例 12、比較例 12)

表 8 に示す重量比のポリアミド樹脂 A3 及び製造例 1 で得た膨潤性雲母あるいはタルクを、二軸押出機 (株) 日本製鋼所製、TEX44) を用いて、混練初期からダイスまでの温度を 280°C ~ 300°C に設定し、熔融混練することによりポリアミド樹脂組成物を得、各種物性を評価した。結果を表 8 に示す。

表 8

		実施例	比較例
		12	12
ポリアミド樹脂A3	重量部	100	
粘土J-2		13	
タルク			11
灰分率	wt%	9.6	10.0
[D] ≤ 300nm の比率	%	89	0
[D] の平均値	nm	102.5	2420
分散粒子数[N]	個/wt%・100 μm ²	134	5
平均アスペクト比	—	140	1.5(*1)
平均層厚	nm	8.5	約3000(*2)
最大層厚	nm	34	約9万(*3)
曲げ弾性率	MPa	5080	5150
曲げ強度	MPa	145	135
荷重たわみ温度	°C	186	135
反り	mm	0.8	1.9
成形収縮率	MD	0.35	0.54
	TD	0.45	0.59
中心線平均粗さ	nm	3.8	210

- (*1) : 板状に分散しなかったので、分散粒子の長径／短径比とした。
 (*2) : 板状に分散しなかったので、分散粒子の短径の数平均値とした。
 (*3) : 板状に分散しなかったので、分散粒子の短径の最大値とした。

表 8 より、従来から用いられているタルクの補強効果は十分ではなく、反りや成形収縮の改善効果はほとんど見られなかった。また表面性も損なわれた。

(実施例 13、比較例 13)

表 9 に示す重量比のポリアミド樹脂 A 4 及び製造例 1 で得た膨潤性雲母あるいはタルクを、二軸押出機（（株）日本製鋼所製、TEX 44）を用いて、混練初期からダイスまでの温度を 250℃～290℃に設定し、溶融混練することによりポリアミド樹脂組成物を得、各種物性を評価した。結果を表 9 に示す。

表 9

		実施例	比較例
		13	13
ポリアミド樹脂A4	重量部	100	
粘土J-2		13	
タルク			11
灰分率	wt%	9.5	10.0
[D] ≤ 300nmの比率	%	102	0
[D]の平均値	nm	132	2450
分散粒子数[N]	個/wt%・100 μm ²	120	5
平均アスペクト比	—	125	1.5(*1)
平均層厚	nm	10	約3000(*2)
最大層厚	nm	41	約9万(*3)
曲げ弾性率	MPa	7000	4910
曲げ強度	MPa	167	135
荷重たわみ温度	°C	116	88
反り	mm	1.0	1.9
成形収縮率	MD	0.45	1.46
	TD	0.54	1.53
中心線平均粗さ	nm	4.1	220

(* 1) : 板状に分散しなかったので、分散粒子の長径／短径比とした。

(* 2) : 板状に分散しなかったので、分散粒子の短径の数平均値とした。

(* 3) : 板状に分散しなかったので、分散粒子の短径の最大値とした。

表 9 より、従来から用いられているタルクの補強効果は十分ではなく、反りや成形収縮の改善効果はほとんど見られなかった。また表面性も損なわれた。

(参考例 1)

攪拌機及び還流冷却器の設置された反応缶に、窒素気流中で下記の物質を仕込んだ。水 250 部、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.4 部、硫酸第一鉄 0.0025 部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム 0.01 部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム 2.0 部を 60℃ に加熱攪拌後、表 10 に示す割合の単量体混合物を、開始剤のキュメンヒドロパーオキシサイド、重合度調節剤の *t*-ブチルメルカプタンとともに 6 時間かけて連続的に滴下添加した。

滴下終了後、さらに60℃で1時間攪拌を続け、重合を終了させ、不飽和カルボン酸含有共重合体 (い) を得た。

表 1 0

		不飽和カルボン酸含有共重合体 (い)
ビニル系単量体 (重量%)	α -メチルスチレン	75
	アクリロニトリル	20
	メタクリル酸	5
キュメンハイドロパーオキサイド (重量部)		0.3
t-ドデシルメルカプタン (重量部)		0.5

- 5 次に、攪拌機及び還流冷却器の設置された反応缶に、窒素気流中で下記の物質を仕込んだ。水250部、過硫酸カリウム0.5部、ブタジエン100部、t-ドデシルメルカプタン0.3部、不均化ロジン酸ナトリウム3.0部を、重合温度60℃で重合し、ブタジエンの重合率が80%になった時点で重合を停止して未反応ブタジエンを除去し、ゴム状重合体であるポリブタジエンのラテックス (X) を得た。この時ポリブタジエンゴムの平均粒子径は0.30 μm であった。

- さらに、攪拌機及び還流冷却器の設置された反応缶に、窒素気流中で下記の物質を仕込んだ。水250部、ナトリウムホルムアルデヒドスルホンキシレート0.4部、硫酸第一鉄0.0025部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム0.01部、表11に記載の量のポリブタジエン [上記で得られた (X)] を60℃に加熱攪拌後、表11に示す割合の単量体混合物を、開始剤のキュメンハイドロパーオキサイド、重合度調節剤のt-ドデシルメルカプタンとともに5時間かけて連続的に滴下添加した。滴下終了後、さらに60℃で1時間攪拌を続け、重合を終了させ、グラフト共重合体 (ろ) を得た。

表 1 1

		グラフト共重合体 (ろ)
ポリブタジエン (X)	(重量%)	70
ビニル系単量体 (重量%)	スチレン	10
	メチルメタクリレート	20
キュメンハイドロパーオキサイド (重量部)		0.3
t-ドデシルメルカプタン (重量部)		0.2

上記で得られた不飽和カルボン酸含有共重合体 (い) 、グラフト共重合体 (ろ)

）のラテックスを表 1 2 に示す割合で均一に混合し、フェノール系抗酸化剤を加え、塩化マグネシウム水溶液で凝固した後、水洗、脱水、乾燥し、ABS 樹脂を得た。

表 1 2

	スチレン系樹脂 B 1
不飽和カルボン酸含有共重合体 (い) (重量部)	6 4
グラフト共重合体 (ろ) (重量部)	3 6

5

(実施例 1 4 ～ 1 8、比較例 1 4 ～ 1 7)

表 1 3 に示す重量比のポリアミド樹脂 A 1、スチレン系樹脂 B 1、B 2、ポリフェニレンエーテル樹脂、製造例 1 で得た膨潤性雲母、製造例 2 で得た膨潤性雲母を、二軸押出機（（株）日本製鋼所製、TEX 4 4）を用いて、混練初期から
 10 ダイスまでの温度を 2 2 0 ～ 2 5 0℃に設定し、熔融混練することによりポリアミド樹脂組成物を得、各種物性を評価した。結果を表 1 3 に示す。

表 1 3 より、PVP やアンモニウム塩で処理した膨潤性雲母を用いると、補強効果は十分ではなく、反りの改善効果はほとんど無く、加工温度での劣化も激しかった。また、未処理の膨潤性雲母では、補強効果は十分ではなく、反りの改善
 15 効果はほとんど無く、表面性を著しく悪化させる。スチレン系樹脂を用いると、これを用いないものに比べると、ヒケ性や吸水率により優れる。スチレン系樹脂の代わりにポリフェニレンエーテル樹脂を用いたものは、優れた表面性が得られず、また、ポリフェニレンエーテル樹脂を用いないものの方が表面性に優れる。

表 1 3

	重量部	実施例						比較例					
		14	15	16	17	18		14	15	16	17		
ポリアミド樹脂A1		55	55	55	100	55		55	55	55	55		
スチレン系樹脂B1		45	45	45				45	45	45	45		
スチレン系樹脂B2				45		45							
ポリフェニレンエーテル		8		8	8	8							
粘土J-2			9										
粘土J-4													
粘土K-1									10	14	10		
粘土K-2													
粘土K-3								6.5					
膨潤性雲母E1								6.1	6.1	6.1	6.1		
灰分率	wt%	6.2	6.3	6.2	6.2	6.2		6.1	6.1	6.1	6.1		
[D] ≤ 300nmの比率	%	90	83	87	93	90		0	6	15	3		
[D]の平均値	nm	101	124	109	98	103		2490	1060	520	1430		
分散粒子数[N]	個/wt%・100 μm ²	137	110	131	141	142		3	9	26	8		
平均アスペクト比	—	127	111	130	142	129		1.5(*1)	7	8	4(*1)		
平均層厚	nm	8.3	9.8	8.5	8	8.2		約2000(*2)	86	56	約300(*2)		
最大層厚	nm	40	41	36	33	39		約7万(*3)	480	240	約1000(*3)		
曲げ弾性率	MPa	3800	3600	3900	4300	4000		2800	※	2650	2800		
曲げ強度	MPa	110	106	111	118	115		87	※	45	75		
荷重たわみ温度	°C	163	158	159	192	168		132	※	125	136		
反り	mm	0.8	1.1	0.7	1.6	0.8		4.2	※	3.7	3.9		
中心線平均粗さ	nm	3.0	4.0	3.0	4	260		190	※	92	220		
B法フロー値	× 10 ⁻² ml/sec	16	18	29	30	10		15	※※	82	62		
	5分後	16	18	28	29	10		15	※※	※※	※※		
	15分後												
ヒケ評価	mm	1.6	1.6	1.6	0.8	1.6		1.4	※	1.6	1.6		
吸水率	%	0.8	0.8	0.8	1.9	0.8		0.8	※	1.0	0.8		
備考		溶融混練	溶融混練	溶融混練	溶融混練	溶融混練		溶融混練	溶融混練	溶融混練	溶融混練		

※：溶融加工時の劣化が激しいため、測定に使用できる試験片は成形できなかった。

※※：劣化が激しいため、測定できなかった。

(※1)：板状に分散しなかったため、分散粒子の長径／短径比とした。

5 (※2)：板状に分散しなかったため、分散粒子の短径の数平均値とした。

(※3)：板状に分散しなかったため、分散粒子の短径の最大値とした。

(比較例19～21)

10 表14に示す重量比のポリアミド樹脂A1、スチレン系樹脂B1、タルク、マイカ、ガラス繊維強化材を、実施例14と同様に溶融混練することによりポリアミド樹脂組成物を得、各種物性を評価した。結果を表14に示す。

表14

		比較例		
		19	20	21
15	ポリアミド樹脂A1	55	55	55
	スチレン系樹脂B1	45	45	45
	タルク	6.5		
	マイカ		6.5	
	ガラス繊維			6.5
	灰分率	wt%	6.1	6.1
	[D] ≤ 300nmの比率	%	0	0
	[D]の平均値	nm	2420	5200
20	分散粒子数[N]	個/wt%・100 μm ²	5	1
	平均アスペクト比	—	1.5(*1)	2.0(*1)
	平均層厚	nm	約3000(*2)	約5000(*2)
	最大層厚	nm	約9万(*3)	約12万(*3)
	曲げ弾性率	MPa	2650	2800
	曲げ強度	MPa	95	102
	荷重たわみ温度	°C	132	128
	反り	mm	3.8	4.3
25	中心線平均粗さ	nm	230	410
	ヒケ評価	mm	2	2
	吸水率	%	0.8	0.9

(* 1) : 板状に分散しなかったので、分散粒子の長径/短径比とした。

(* 2) : 板状に分散しなかったので、分散粒子の短径の数平均値とした。

(* 3) : 板状に分散しなかったので、分散粒子の短径の最大値とした。

- 5 表 1 4 より、従来から用いられているタルクやマイカの補強効果、耐熱性、反りの改善効果は十分でなく、表面性を著しく損なう。ガラス繊維を添加すれば耐熱性、補強効果は得られるが、反りの改善効果は十分でなく、表面性を著しく損なう。従って、比較例 1 9 ~ 2 1 ではバランスに優れるものは得られなかった。

10 (実施例 1 9 ~ 2 2)

表 1 5 に示す重量比のポリアミド樹脂 A 1、スチレン系樹脂 B 1、製造例 1 で得た膨潤性雲母を、二軸押出機（（株）日本製鋼所製、TEX 4 4）を用いて、混練初期からダイスまでの温度を 2 2 0 ~ 2 5 0 °C に設定し、熔融混練することによりポリアミド樹脂組成物を得、各種物性を評価した。結果を表 1 5 に示す。

15 表 1 5

		実施例			
		19	20	21	22
20	ポリアミド樹脂A1	55	55	55	70
	スチレン系樹脂B1	45	45	45	30
	粘土J-2	5	12	17	12
	灰分率	4.0	8.9	12.1	8.9
20	[D] ≤ 300nm の比率	92	85	77	89
	[D] の平均値	100	121	142	101
	分散粒子数[N]	140	129	114	138
	平均アスペクト比	138	140	112	142
	平均層厚	8.3	8.8	11.2	8.1
	最大層厚	34	33	48	33
25	曲げ弾性率	3200	4200	4800	4600
	曲げ強度	102	119	123	120
	荷重たわみ温度	155	165	171	175
	反り	0.9	0.5	0.5	1.0
	中心線平均粗さ	2.5	3.2	4.3	2.0
	ヒケ評価	1.6	1.6	1.8	1.6
	吸水率	0.8	0.8	0.7	1.2

(実施例 2 3 ~ 2 6)

表 1 6 に示す重量比のポリアミド樹脂 A 2、スチレン系樹脂 B 1、製造例 1 で得た膨潤性雲母を、二軸押出機（（株）日本製鋼所製、T E X 4 4）を用いて、混練初期からダイスまでの温度を 2 3 0℃～2 6 0℃に設定し、熔融混練することによりポリアミド樹脂組成物を得、各種物性を評価した。結果を表 1 6 に示す。

5 表 1 6

		実施例			
		23	24	25	26
ポリアミド樹脂A2	重量部	60	60	60	60
ポリスチレン系樹脂B1		40	40	40	40
粘土J-1		10	8	7	9
粘土J-2					
粘土J-3					
粘土J-4					
灰分率	wt%	6.1	6.2	5.9	6.3
[D] ≤ 300nm の比率	%	90	81	72	40
[D] の平均値	nm	110	143	193	388
分散粒子数[N]	個/wt%・100 μ m ²	141	100	80	49
平均アスペクト比	—	140	109	101	53
平均層厚	nm	8.2	10.5	13.9	31
最大層厚	nm	31	45	61	139
曲げ弾性率	MPa	4000	4000	3900	3800
曲げ強度	MPa	113	112	110	103
荷重たわみ温度	℃	188	183	179	172
反り	mm	0.7	0.9	1.0	1.5
中心線平均粗さ	nm	3.5	4.0	4.0	6.0
ヒケ評価	mm	1.8	1.8	1.8	1.6
吸水率	%	0.5	0.5	0.5	0.5

20

（比較例 2 2 ～ 2 4）

表 1 7 に示す重量比のポリアミド樹脂 A 2、スチレン系樹脂 B 1、タルク、マイカ、ガラス繊維強化材を、実施例 2 3 と同様に熔融混練することによりポリアミド樹脂組成物を得、各種物性を評価した。結果を表 1 7 に示す。

25

表 1 7

		比較例		
		22	23	24
5	ポリアミド樹脂A2	60	60	60
	ポリスチレン系樹脂B1			
	タルク			
	マイカ			
10	ガラス繊維	6.5	6.5	6.5
	灰分率	6.1	6.1	6.1
	[D] ≤ 300nmの比率	0	0	測定せず
	[D]の平均値	2450	5300	測定せず
15	分散粒子数[N]	5	2	測定せず
	平均アスペクト比	1.5(*1)	2.0(*1)	測定せず
	平均層厚	約3000(*2)	約5000(*2)	測定せず
	最大層厚	約9万(*3)	約11万(*3)	測定せず
	曲げ弾性率	2700	3100	4000
	曲げ強度	97	123	135
	荷重たわみ温度	148	147	167
	反り	3.9	4.2	8
20	中心線平均粗さ	210	430	710
	ヒケ評価	1.60	1.60	1.60
	吸水率	0.5	0.5	0.5

(* 1) : 板状に分散しなかったので、分散粒子の長径／短径比とした。

(* 2) : 板状に分散しなかったので、分散粒子の短径の数平均値とした。

(* 3) : 板状に分散しなかったので、分散粒子の短径の最大値とした。

表 1 7 より、従来から用いられているタルクやマイカの補強効果、耐熱性、反りの改善効果は十分でなく、表面性を著しく損なう。ガラス繊維を添加すれば耐熱性、補強効果は得られるが、反りの改善効果は十分でなく、表面性を著しく損なう。従って、比較例 2 2 ～ 2 4 はバランスに優れるものは得られなかった。

(実施例 2 7、比較例 2 5)

表 1 8 に示す重量比のポリアミド樹脂 A 4、スチレン系樹脂 B 1、製造例 1 で得た膨潤性雲母あるいはタルクを、二軸押出機（（株）日本製鋼所製、TEX 4 4）を用いて、混練初期からダイスまでの温度を 2 8 0℃～3 0 0℃に設定し、

熔融混練することによりポリアミド樹脂組成物を得、各種物性を評価した。結果を表 18 に示す。

表 18

			実施例	比較例
			27	25
5	ポリアミド樹脂A4	重量部	55	55
	スチレン系樹脂B1		45	45
	粘土J-2		8	
	タルク			6.5
	灰分率	wt%	6.2	6.1
	[D] ≤ 300nm の比率	%	102	0
	[D] の平均値	nm	132	2400
10	分散粒子数[N]	個/wt%・100 μm ²	120	5
	平均アスペクト比	—	125	1.5(*1)
	平均層厚	nm	10	約3000(*2)
	最大層厚	nm	41	約9万(*3)
	曲げ弾性率	MPa	5700	3900
	曲げ強度	MPa	153	129
	荷重たわみ温度	°C	171	139
15	反り	mm	0.6	4.5
	中心線平均粗さ	nm	6	250
	ヒケ評価	mm	1.60	1.40
	吸水率	%	0.3	0.3

(*1) : 板状に分散しなかったので、分散粒子の長径／短径比とした。

(*2) : 板状に分散しなかったので、分散粒子の短径の数平均値とした。

20 (*3) : 板状に分散しなかったので、分散粒子の短径の最大値とした。

表 18 より、従来から用いられているタルクの補強効果、反り改善の効果は十分ではなく、表面性が損なわれる。

25 (実施例 28～31、比較例 26～29)

表 19 に示す重量比のポリアミド樹脂 A1、無水物含有オレフィン系共重合体 C2、エチレンープロピレンージエン共重合体（日本合成ゴム（株）製、EP96）、製造例 1 で得た膨潤性雲母、製造例 2 で得た膨潤性雲母、ガラス繊維、マイカを、二軸押出機（（株）日本製鋼所製、TEX44）を用いて、240℃で

熔融混練することによりポリアミド樹脂組成物を得、各種物性を評価した。結果を表 19 に示す。

表 1 9

	重量部	実施例					比較例				
		28	29	30	31	26	27	28	29	26	27
ポリアミド樹脂A1		85	83.6	85	83.6	81	81	85	85		
無水物含有オレフィン系共重合体C2		5	5			5	5	5	5		
エチレン・プロピレン・ジエン共重合体				5	5						
粘土J-2		10		10							
粘土J-5			11.4		11.4						
粘土K-2						14	14	10	10		
粘土K-4											
ガラス繊維											
マイカ											
[D] ≤ 300nmの比率	%	92	85	90	86	未測定	未測定	未測定	0	未測定	未測定
[D]の平均値	nm	99	112	99	110	未測定	未測定	未測定	2420	未測定	未測定
分散粒子数[N]	個/wt%・100μm ²	139	112	137	120	未測定	未測定	未測定	3	未測定	未測定
平均アスペクト比	—	145	105	145	107	未測定	未測定	未測定	1.5(*1)	未測定	未測定
平均層厚	nm	8	9.5	8	9.5	未測定	未測定	未測定	約2000(*2)	未測定	未測定
最大層厚	nm	30	41	29	40	未測定	未測定	未測定	約7万(*3)	未測定	未測定
剛性(曲げ弾性率)	MPa	4450	4210	4400	4150	3480	3620	4780	3360	3480	3620
吸水時の反り変形	mm	1.5	1.6	5.9	7.8	3.1	3.4	24.3	5.7	3.1	3.4
表面性(表面粗さ)	nm	4.4	6.8	5.0	6.0	10.2	9.5	650	230	10.2	9.5
溶融熱安定性	70-値 5分後 70-値 15分後	27.3	28.6	28.7	30.1	45.6	38.9	34.5	37.6	45.6	38.9
15分後の着色状態		着色なし	着色なし	着色なし	着色なし	黄色	黄色	着色なし	着色なし	黄色	黄色

- (＊１)：板状に分散しなかったので、分散粒子の長径／短径比とした。
- (＊２)：板状に分散しなかったので、分散粒子の短径の数平均値とした。
- (＊３)：板状に分散しなかったので、分散粒子の短径の最大値とした。

5 (実施例 3 2 ～ 3 7)

表 2 0 に示す重量比のポリアミド樹脂 A 1、無水物含有オレフィン系共重合体 C 2、製造例 1 で得た膨潤性雲母を、二軸押出機（（株）日本製鋼所製、T E X 4 4）を用いて熔融混練することによりポリアミド樹脂組成物を得、各種物性を評価した。結果を表 2 0 に示す。

表 2 0

		実施例						
		32	33	34	35	36	37	
重量部		89	80	60	94.2	80	65	
ポリアミド樹脂A1		1	10	30	5	5	5	
無水物含有オレフィン系共重合体C2		10	10	10	0.8	15	30	
粘土J-2		93	89	85	95	88	76	
[D] ≤ 300nmの比率		98	98	103	84	118	136	
[D]の平均値		142	136	128	160	126	105	
分散粒子数[N]		150	140	129	176	117	89	
平均アスペクト比		7.5	8.8	9.5	6	12.5	15	
平均層厚		28	35	41	18	42	65	
最大層厚		5370	4010	2860	2950	5120	6780	
剛性(曲げ弾性率)		1.8	1.4	.1	3.6	.12	0.8	
吸水時の反り変形		3.0	3.5	4.9	0.6	4.8	6.0	
表面性(表面粗さ)		29.1	25.2	19.4	36.2	24.3	18.3	
溶融熱安定性		29.3	25.9	22.1	36.3	25.8	23.1	
70-値 5分後		着色なし	着色なし	着色なし	着色なし	着色なし	着色なし	
70-値 15分後		着色なし	着色なし	着色なし	着色なし	着色なし	着色なし	
15分後の着色状態		着色なし	着色なし	着色なし	着色なし	着色なし	着色なし	

5

10

15

20

25

(実施例 38～41)

表 2 1 に示す重量比のポリアミド樹脂 A 1、無水物含有オレフィン系共重合体 C 1、C 3、製造例 1 で得た膨潤性雲母を、二軸押出機（（株）日本製鋼所製、TEX 4 4）を用いて、240℃で熔融混練することによりポリアミド樹脂組成物を得、各種物性を評価した。結果を表 2 1 に示す。

表 2 1

		実施例			
		38	39	40	41
ポリアミド樹脂A1	重量部	86	83	86	83
無水物含有オレフィン系共重合体C1		5	5		
無水物含有オレフィン系共重合体C3				5	5
粘土J-3		9		9	
粘土J-6		12		12	
[D] ≤ 300nmの比率	%	85	80	84	79
[D]の平均値	nm	116	120	118	119
分散粒子数[N]	個/wt%・100 μ m ²	118	105	120	110
平均アスペクト比	—	120	106	117	108
平均層厚	nm	9.6	11.5	10	11.8
最大層厚	nm	47	52	45	55
剛性(曲げ弾性率)	MPa	4210	3890	4160	3820
吸水時の反り変形	mm	1.8	2.2	1.9	2.3
表面性(表面粗さ)	nm	4.5	5.7	4.9	5.7
溶融熱安定性	フロー値 5分後	32.1	30.6	34.6	33.1
	フロー値 15分後	33.4	31.2	35.7	33.4
15分後の着色状態		着色なし	着色なし	着色なし	着色なし

(実施例 42～43)

表 2 2 に示す重量比のポリアミド樹脂 A 2、無水物含有オレフィン系共重合体 C 2、製造例 1 で得た膨潤性雲母を、二軸押出機（（株）日本製鋼所製、TEX 4 4）を用いて、260℃で熔融混練することによりポリアミド樹脂組成物を得、各種物性を評価した。結果を表 2 2 に示す。

表 2 2

		実施例		
		42	43	
5	ポリアミド樹脂A2	重量部	85	83.6
	無水物含有オレフィン系共重合体C2		5	5
	粘土J-2		10	
	粘土J-5			11.4
10	[D] ≤ 300nmの比率	%	93	88
	[D]の平均値	nm	98	105
	分散粒子数[N]	個/wt%・100 μ m ²	140	122
	平均アスペクト比	—	145	107
	平均層厚	nm	8.5	9.5
	最大層厚	nm	32	40
	剛性(曲げ弾性率)	MPa	4620	4330
15	吸水時の反り変形	mm	1.2	1.4
	表面性(表面粗さ)	nm	4.3	5.5
	溶融熱安定性 フロー値 5分後	× 10 ⁻² ml/sec	28.1	29.4
	フロー値 15分後	× 10 ⁻² ml/sec	28.7	29.6
	15分後の着色状態		着色なし	着色なし

上記結果において、アンモニウム塩で処理された膨潤性雲母では溶融熱安定性が損なわれ、樹脂のフロー値が安定せず、着色した。ガラス繊維やマイカでは表面性が損なわれ反り変形した。また、無水物を含有しないオレフィン系共重合体では吸水反り変形が充分ではなかった。以上より、実施例で示したポリアミド樹脂組成物は優れた物性バランスを示すが、比較例では物性バランスに優れるものは得られなかった。

(実施例 4 4 ~ 4 9)

表 2 3 に示す重量比のポリアミド樹脂 A 1、製造例 1 で得た膨潤性雲母、炭素化合物 G 1、G 2 を、二軸押出機（（株）日本製鋼所製、TEX 4 4）を用いて、混練初期からダイスまでの温度を 2 2 0 °C ~ 2 5 0 °C に設定し、溶融混練することによりポリアミド樹脂組成物を得、各種物性を評価した。結果を表 2 3 に示す。

表 2 3

実施例							
重量部		44	45	46	47	48	49
ポリアミド樹脂A1		100	100	100	100	91	91
粘土J-2		6.6	6.6	13.6		6.6	13.6
粘土J-6					18		
炭素化合物G1		3.5	4.5	4.5	4.5	9	9
炭素化合物G2							
灰分率	wt%	5.0	5.0	9.9	10.2	5.0	10.1
[D] ≤ 300nmの比率	%	93	92	90	81	93	89
[D]の平均値	nm	98	99	104	117	99	106
分散粒子数[N]	個/wt%・100 μ m ²	146	144	135	113	145	130
平均アスペクト比	—	125	125	140	108	122	135
平均層厚	nm	8	8	8.5	9.5	7.5	8.5
最大層厚	nm	30	31	33	39	31.5	33
曲げ弾性率	MPa	4200	4150	5450	5100	4060	5400
曲げ強度	MPa	105	104	130	130	104	128
荷重たわみ温度	°C	130	131	145	139	129	143
体積固有抵抗値	Ω・cm	1.9×10 ¹¹	3.2×10 ⁵	9.4×10 ⁴	7.5×10 ⁵	4.2×10 ⁸	2.1×10 ⁸
反り	mm	1.6	1.5	1.3	1.6	1.6	1.3
成形収縮率	%	0.67	0.65	0.44	0.47	0.66	0.45
	MD						
	TD						
中心線平均粗さ	nm	2.5	2.6	4.0	4.0	2.0	3.4

(＊１)：板状に分散しなかったので、分散粒子の長径／短径比とした。

(＊２)：板状に分散しなかったので、分散粒子の短径の数平均値とした。

(＊３)：板状に分散しなかったので、分散粒子の短径の最大値とした。

5 (比較例 30～34)

表 2 4 に示す重量比のポリアミド樹脂 A 1、タルク、マイカ、ガラス繊維、炭素化合物 G 1 を、実施例 4 4 と同様に熔融混練することによりポリアミド樹脂組成物を得、各種物性を評価した。結果を表 2 4 に示す。

表 2 4

		比較例				
		30	31	32	33	34
10	ポリアミド樹脂 A1	100	100	100	100	100
	重量部			11	11	11
	タルク					
	マイカ					
	ガラス繊維					
	炭素化合物 G1		4.5	4.5	4.5	4.5
	灰分率	wt%	0.0	0.0	10.0	9.9
15	[D] ≤ 300nm の比率	%	測定せず	測定せず	0	0
	[D] の平均値	nm	測定せず	測定せず	2420	2580
	分散粒子数 [N]	個 / wt% · 100 μm ²	測定せず	測定せず	5	2
	平均アスペクト比	—	測定せず	測定せず	1.5(*1)	1.5(*1)
	平均層厚	nm	測定せず	測定せず	約 3000(*2)	約 3000(*2)
	最大層厚	nm	測定せず	測定せず	約 9 万(*3)	約 9 万(*3)
	曲げ弾性率	MPa	2700	2730	3010	4250
	曲げ強度	MPa	96	96	95	120
	荷重たわみ温度	°C	69	70	72	90
20	体積固有抵抗値	Ω · cm	7.0 × 10 ¹⁴	9.5 × 10 ⁵	7.1 × 10 ⁵	4.4 × 10 ⁵
	反り	mm	8.1	8.0	7.8	7.1
	成形収縮率 MD	%	1.59	1.60	1.43	1.01
	TD	%	1.70	1.72	1.59	1.21
	中心線平均粗さ	nm	1.9	2.2	210	430
					890	

(＊１)：板状に分散しなかったので、分散粒子の長径／短径比とした。

25 (＊２)：板状に分散しなかったので、分散粒子の短径の数平均値とした。

(＊３)：板状に分散しなかったので、分散粒子の短径の最大値とした。

(実施例 50～52)

表 2 5 に示す重量比のポリアミド樹脂 A 2、製造例 1 で得た膨潤性雲母、炭素

化合物G 1、G 3を、二軸押出機（（株）日本製鋼所製、TEX 4 4）を用いて、混練初期からダイスまでの温度を230℃～260℃に設定し、熔融混練することによりポリアミド樹脂組成物を得、各種物性を評価した。結果を表25に示す。

表 2 5

		実施例		
		50	51	52
ポリアミド樹脂A2	重量部	100	100	91
粘土J-2		13.6		13.6
粘土J-6			18	
炭素化合物G1		4.5	4.5	
炭素化合物G3				9
灰分率	wt%	9.9	9.8	10.1
[D] ≤ 300nmの比率	%	81	36	80
[D]の平均値	nm	142	283	141
分散粒子数[N]	個/wt%・100 μm ²	99	45	103
平均アスペクト比	—	106	50	106
平均層厚	nm	10.5	36	10.5
最大層厚	nm	51	165	50
曲げ弾性率	MPa	5580	4950	5410
曲げ強度	MPa	116	96	119
荷重たわみ温度	℃	141	131	143
体積固有抵抗値	Ω・cm	3.7 × 10 ⁵	5.9 × 10 ⁵	1.7 × 10 ⁸
反り	mm	1.0	3.6	1.4
成形収縮率	MD	0.30	0.68	0.44
	TD	0.32	0.72	0.50
中心線平均粗さ	nm	4.5	7.3	3.5

（比較例 3 5 ～ 3 9）

表 2 6 に示す重量比のポリアミド樹脂A 2、タルク、マイカ、ガラス繊維、炭素化合物G 1を、実施例 5 0 と同様に熔融混練することによりポリアミド樹脂組成物を得、各種物性を評価した。結果を表 2 6 に示す。

表 2 6

		比較例				
		35	36	37	38	39
ポリアミド樹脂A2	重量部	100	100	100	100	100
タルク				11		
マイカ					11	
ガラス繊維						11
炭素化合物G1			4.5	4.5	4.5	4.5
灰分率	wt%	0.0	0.0	10.0	10.0	10.0
[D] ≤ 300nmの比率	%	測定せず	測定せず	0	0	測定せず
[D]の平均値	nm	測定せず	測定せず	2420	2580	測定せず
分散粒子数[N]	個/wt%・100 μm ²	測定せず	測定せず	5	2	測定せず
平均アスペクト比	—	測定せず	測定せず	1.5(*1)	1.5(*1)	測定せず
平均層厚	nm	測定せず	測定せず	約3000(*2)	約3000(*2)	測定せず
最大層厚	nm	測定せず	測定せず	約9万(*3)	約9万(*3)	測定せず
曲げ弾性率	MPa	2900	2910	3200	4500	5500
曲げ強度	MPa	113	112	108	123	135
荷重たわみ温度	°C	80	81	86	97	148
体積固有抵抗値	Ω・cm	6.4 × 10 ¹⁴	8.9 × 10 ⁵	7.4 × 10 ⁵	3.9 × 10 ⁵	2.2 × 10 ⁵
反り	mm	8.3	7.9	7.2	6.5	13.5
成形収縮率	MD	1.47	1.46	1.38	1.30	0.44
	TD	1.56	1.54	1.49	1.41	1.56
中心線平均粗さ	nm	2.0	2.2	200	430	700

(*1) : 板状に分散しなかったので、分散粒子の長径／短径比とした。

(*2) : 板状に分散しなかったので、分散粒子の短径の数平均値とした。

(*3) : 板状に分散しなかったので、分散粒子の短径の最大値とした。

(実施例 5 3 ～ 5 5)

表 2 7 に示す重量比のポリアミド樹脂 A 3、製造例 1 で得た膨潤性雲母、炭素化合物 G 1、G 3 を、二軸押出機（（株）日本製鋼所製、TEX 4 4）を用いて、混練初期からダイスまでの温度を 2 8 0 °C ～ 3 0 0 °C に設定し、熔融混練することによりポリアミド樹脂組成物を得、各種物性を評価した。結果を表 2 7 に示す。

表 2 7

		実施例				
		53	54	55		
5	ポリアミド樹脂A3	重量部	100	100	91	
	粘土J-2		13.6		13.6	
	粘土J-6			18		
	炭素化合物G1		4.5	4.5		
	炭素化合物G3				9	
	灰分率	wt%	9.8	9.8	10.1	
10	[D] ≤ 300nmの比率	%	88	37	89	
	[D]の平均値	nm	103	280	99	
	分散粒子数[N]	個/wt%・100 μ m ²	130	50	136	
	平均アスペクト比	—	142	52	145	
	平均層厚	nm	9	35	9.5	
	最大層厚	nm	35	165	36	
	曲げ弾性率	MPa	5090	4850	5180	
	曲げ強度	MPa	148	96	150	
	荷重たわみ温度	℃	188	123	190	
	体積固有抵抗値	Ω・cm	2.9 × 10 ⁵	6.1 × 10 ⁵	1.8 × 10 ⁸	
	反り	mm	0.8	3.8	1.3	
15	成形収縮率	MD	%	0.35	0.68	0.34
		TD		0.45	0.72	0.48
	中心線平均粗さ	nm	4.0	7.3	3.5	

(比較例 4 0 ~ 4 4)

20 表 2 8 に示す重量比のポリアミド樹脂 A 3、タルク、マイカ、ガラス繊維、炭素化合物 G 1 を、実施例 5 3 と同様に熔融混練することによりポリアミド樹脂組成物を得、各種物性を評価した。結果を表 2 8 に示す。

表 2 8

		比較例				
		40	41	42	43	44
ポリアミド樹脂A3	重量部	100	100	100	100	100
タルク				11		
マイカ					11	
ガラス繊維						11
炭素化合物G1			4.5	4.5	4.5	4.5
灰分率	wt%	0.0	0.0	10.0	10.0	10.0
[D] ≤ 300nm の比率	%	測定せず	測定せず	0	0	測定せず
[D] の平均値	nm	測定せず	測定せず	2420	2580	測定せず
分散粒子数[N]	個/wt%・100 μm ²	測定せず	測定せず	5	2	測定せず
平均アスペクト比	—	測定せず	測定せず	1.5(*1)	1.5(*1)	測定せず
平均層厚	nm	測定せず	測定せず	約3000(*2)	約3000(*2)	測定せず
最大層厚	nm	測定せず	測定せず	約9万(*3)	約9万(*3)	測定せず
曲げ弾性率	MPa	3200	3200	5150	5400	5810
曲げ強度	MPa	150	150	135	137	140
荷重たわみ温度	°C	130	130	135	139	148
体積固有抵抗値	Ω・cm	3.3 × 10 ¹⁴	9.8 × 10 ⁵	8.3 × 10 ⁵	3.9 × 10 ⁵	2.4 × 10 ⁵
反り	mm	4.5	4.5	1.9	2.5	14.7
成形収縮率 MD	%	1.01	1.01	0.54	0.45	0.32
TD		1.11	1.11	0.59	0.49	1.43
中心線平均粗さ	nm	1.9	1.9	210	430	790

(*1) : 板状に分散しなかったもので、分散粒子の長径/短径比とした。

(*2) : 板状に分散しなかったもので、分散粒子の短径の数平均値とした。

(*3) : 板状に分散しなかったもので、分散粒子の短径の最大値とした。

20 (実施例 5 6 ~ 5 8)

表 2 9 に示す重量比のポリアミド樹脂 A 4、製造例 1 で得た膨潤性雲母、炭素化合物 G 1、G 3 を、二軸押出機 (株) 日本製鋼所製、TEX 4 4) を用いて、混練初期からダイスまでの温度を 280 °C ~ 300 °C に設定し、熔融混練することによりポリアミド樹脂組成物を得、各種物性を評価した。結果を表 2 9 に示す。

表 2 9

		実施例		
		56	57	58
ポリアミド樹脂A4	重量部	100	100	91
粘土J-2		13.6		13.6
粘土J-6			18	
炭素化合物G1		4.5	4.5	
炭素化合物G3				9
灰分率	wt%	9.5	9.6	10.1
[D] ≤ 300nmの比率	%	103	45	97
[D]の平均値	nm	133	226	129
分散粒子数[N]	個/wt%・100 μm ²	123	58	130
平均アスペクト比	—	120	59	133
平均層厚	nm	10.5	33	9.5
最大層厚	nm	40.5	138	35.5
曲げ弾性率	MPa	7200	5010	7290
曲げ強度	MPa	168	113	170
荷重たわみ温度	°C	118	109	123
体積固有抵抗値	Ω・cm	4.8 × 10 ⁵	6.1 × 10 ⁵	2.8 × 10 ⁸
反り	mm	1.0	3.9	1.2
成形収縮率	MD	0.45	0.68	0.34
	TD	0.54	0.73	0.45
中心線平均粗さ	nm	4.2	6.4	3.0

(比較例 4 5 ~ 4 9)

- 20 表 3 0 に示す重量比のポリアミド樹脂 A 4、タルク、マイカ、ガラス繊維、炭素化合物 G 1 を二軸押出機 ((株) 日本製鋼所製、TEX 4 4) を用いて、実施例 5 6 と同様に熔融混練することによりポリアミド樹脂組成物を得、各種物性を評価した。結果を表 3 0 に示す。

表 3 0

		比較例				
		45	46	47	48	49
5	ポリアミド樹脂A4	重量部	100	100	100	100
	タルク				11	
	マイカ				11	
	ガラス繊維					11
	炭素化合物G1			4.5	4.5	4.5
	灰分率	wt%	0.0	0.0	10.0	10.0
	[D] ≤ 300nm の比率	%	測定せず	測定せず	0	0
	[D] の平均値	nm	測定せず	測定せず	2450	2500
	分散粒子数[N]	個/wt%・100 μm ²	測定せず	測定せず	5	2
	平均アスペクト比	—	測定せず	測定せず	1.5(*1)	1.5(*1)
	平均層厚	nm	測定せず	測定せず	約3000(*2)	約3000(*2)
	最大層厚	nm	測定せず	測定せず	約9万(*3)	約9万(*3)
10	曲げ弾性率	MPa	4500	4600	4910	5500
	曲げ強度	MPa	159	161	135	140
	荷重たわみ温度	°C	84	85	88	100
	体積固有抵抗値	Ω・cm	9.4 × 10 ¹⁴	1.0 × 10 ⁵	7.4 × 10 ⁵	4.9 × 10 ⁵
	反り	mm	6.9	6.7	3.0	3.6
	成形収縮率 MD	%	1.45	1.43	1.48	1.00
	TD		1.53	1.54	1.55	1.09
	中心線平均粗さ	nm	1.9	2.0	240	440
						890

(*1) : 板状に分散しなかったので、分散粒子の長径/短径比とした。

(*2) : 板状に分散しなかったので、分散粒子の短径の数平均値とした。

(*3) : 板状に分散しなかったので、分散粒子の短径の最大値とした。

- 20 実施例及び比較例から、ポリアミド樹脂に炭素化合物を配合すれば抵抗値は下がるが、耐熱性や寸法安定性のバランスは良くない。また、耐熱性を付与するためにガラス繊維を配合すると、収縮の異方性が生じるために反りがおこり寸法安定性や表面性を損なう。導電性と寸法安定性を付与するために炭素化合物とタルクやマイカを組み合わせると、表面性が損なわれる。したがって、従来技術では、
- 25 導電性と機械強度、耐熱性、成形品の表面性、成形収縮に異方性や反り等の寸法安定性がバランスがとれた導電性材料は得られないことが判る。

産業上の利用可能性

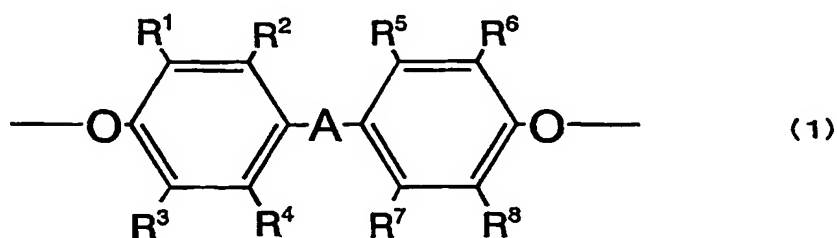
以上詳述したように、本発明におけるポリエーテル化合物で処理された膨潤性

雲母は、ポリアミド樹脂中で均一微分散するため、低反りで寸法安定性に優れ、表面外観良好で、かつ機械的特性や耐熱性を高め、物性のバランスに優れるポリアミド樹脂組成物が得られる。

- また、さらにスチレン系樹脂を含有させることにより、上記効果に加えて、特に表面外観（表面性、低ヒケ性）がより優れたポリアミド樹脂組成物が；さらに無水物含有オレフィン系共重合体を含有させることにより、上記効果に加えて、特に吸水が抑制されたポリアミド樹脂組成物が；さらに炭素化合物を含有させることにより、上記効果に加えて、特に帯電防止性を有するポリアミド樹脂組成物がそれぞれ得られる。
- 5

請求の範囲

1. ポリアミド樹脂、及び、ポリエーテル化合物で処理された膨潤性雲母を含有し、かつ、前記ポリエーテル化合物が、下記一般式（1）：



10 (式中、 $-A-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、炭素数 1～20 のアルキレン基又は炭素数 6～20 のアルキリデン基を示し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、及び R^8 は、それぞれ同一であっても異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数 1～5 の 1 価の炭化水素基を示す。)

15 で表される構造を有することを特徴とする、ポリアミド樹脂組成物。

2. さらに、スチレン系樹脂、無水物含有オレフィン系共重合体、及び、炭素化合物から選ばれる少なくとも一種を含有することを特徴とする、請求の範囲第 1 項に記載のポリアミド樹脂組成物。

20 3. さらにスチレン系樹脂を含有することを特徴とする、請求の範囲第 1 項に記載のポリアミド樹脂組成物。

4. さらに無水物含有オレフィン系共重合体を含有することを特徴とする、請求の範囲第 1 項に記載のポリアミド樹脂組成物。

5. 無水物含有オレフィン系共重合体が、オレフィン又はオレフィン系共重合体に、シス型 2 重結合を環内に有する脂環式ジカルボン酸無水物又は α ， β - 不飽和ジカルボン酸無水物を、共重合又はグラフト付加して得られるものであるこ

とを特徴とする、請求の範囲第4項に記載のポリアミド樹脂組成物。

6. ポリアミド樹脂組成物中の無水物含有オレフィン系共重合体の重量比が、1重量%以上、30重量%以下であることを特徴とする、請求の範囲第4項に記

5 載のポリアミド樹脂組成物。

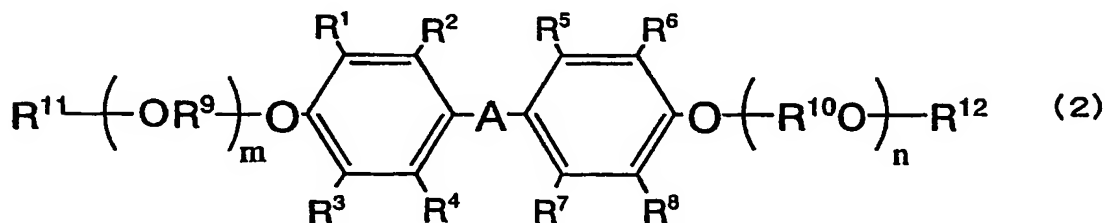
7. さらに炭素化合物を含有することを特徴とする、請求の範囲第1項に記載のポリアミド樹脂組成物。

10 8. 前記炭素化合物が粒状であることを特徴とする、請求の範囲第7項に記載のポリアミド樹脂組成物。

9. 前記炭素化合物がフィブリル状であることを特徴とする、請求の範囲第7項に記載のポリアミド樹脂組成物。

15

10. 前記ポリエーテル化合物が、下記一般式(2)：



20

(式中、A、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、及び R^8 は、前記と同じであり、 R^9 、 R^{10} は、それぞれ同一であっても異なっても良く、炭素数1～5の2価の炭化水素基を示し、 R^{11} 、 R^{12} は、それぞれ同一であっても異なっても良く、水素原子、炭素数1～20の1価の炭化水素基を示し、m及びnはオキシアルキレン単位の繰り返し単位数を示し、 $2 \leq m+n \leq 50$ である。)

25

で表される構造を有することを特徴とする、請求の範囲第1～9項のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

1 1. 前記ポリアミド樹脂組成物中の膨潤性雲母の等価面積円直径 [D] が 300 nm 以下であるものの比率が 20 % 以上であることを特徴とする、請求の範囲第 1 ~ 10 項のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

5

1 2. 前記ポリアミド樹脂組成物中で、膨潤性雲母の等価面積円直径 [D] の平均値が 500 nm 以下であることを特徴とする、請求の範囲第 1 ~ 11 項のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

10 1 3. 前記ポリアミド樹脂組成物中で、膨潤性雲母の平均層厚が 50 nm 以下であることを特徴とする、請求の範囲第 1 ~ 12 項のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

15 1 4. 前記ポリアミド樹脂組成物中で、膨潤性雲母の最大層厚が 200 nm 以下であることを特徴とする、請求の範囲第 1 ~ 13 項のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

20 1 5. 前記ポリアミド樹脂組成物中で、膨潤性雲母の単位比率当たりの粒子数 [N] 値が 30 以上であることを特徴とする、請求の範囲第 1 ~ 14 項のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

1 6. 前記ポリアミド樹脂組成物中で、膨潤性雲母の平均アスペクト比（層長さ／層厚の比）が 10 ~ 300 であることを特徴とする、請求の範囲第 1 ~ 15 項のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

25

1 7. ポリアミド樹脂組成物中の膨潤性雲母の重量比が、0.5 重量% 以上、30 重量% 以下であることを特徴とする、請求の範囲第 1 ~ 16 項のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

18. 前記各成分を混練することによって得られることを特徴とする、請求の範囲第1又は2項に記載のポリアミド樹脂組成物。

19. 請求の範囲第1又は2項に記載のポリアミド樹脂組成物の各成分を熔融混練することを特徴とする、ポリアミド樹脂組成物の製造方法。

20. 請求の範囲第1～18項のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物により、全部又は一部を形成されていることを特徴とする樹脂成形体。

21. 自動車用の部品であることを特徴とする、請求の範囲第20項に記載の樹脂成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/09306

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08L77/00, C08K9/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08L1/00-101/16, C08K9/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2003-41051 A (Kaneka Corp.), 13 February, 2003 (13.02.03), Claims; Par. No. [0037] & WO 03/10245 A1	1, 10-21
X Y	JP 2001-219150 A (Kaneka Corp.), 27 November, 2001 (27.11.01), Claims; Par. Nos. [0006], [0021] to [0022], [0031] to [0032], [0037] to [0038], [0051] to [0053] & EP 1283245 A1 & WO 01/88035 A1	1-6, 10-21 7-9
Y	JP 2001-302911 A (Asahi Kasei Corp.), 31 October, 2001 (31.10.01), Claims; Par. Nos. [0032] to [0036] & EP 1125985 A1 & US 2001/31831 A1	7-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 November, 2003 (17.11.03)

Date of mailing of the international search report
02 December, 2003 (02.12.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08L77/00、C08K9/04

B. 調査を行った分野
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08L1/00-101/16、C08K9/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	JP 2003-41051 A (鐘淵化学工業株式会社) 2003.02.13, 特許請求の範囲、【0037】段落 & WO 03/10245 A1	1, 10-21
X	JP 2001-219150 A (鐘淵化学工業株式会社) 2001.11.27, 特許請求の範囲、【0006】段落、【0021】～【0022】段落、【0031】～【0032】段落、【0037】～【0038】段落、【0051】～【0053】段落 & EP 1283245 A1 & WO 01/88035 A1	1-6, 10-21
Y		7-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 11. 03

国際調査報告の発送日

02.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三谷 祥子

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

4J

3041

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-302911 A (旭化成株式会社) 200 1. 10. 31, 特許請求の範囲、【0032】～【0036】段落 & EP 1125985 A1 & US 2001/31831 A1	7-9

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.